

**Untersuchung von mikroporösen
aus Carbiden hergestellten Kohlenstoffen**

Hans-Heinrich Warnecke

1974
—

Untersuchung von mikroporösen
aus Carbiden hergestellten Kohlenstoffen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Hans-Heinrich Warnecke

aus Wirges

München 1974



1. Berichterstatter: Professor Dr. H.P.Boehm
2. Berichterstatter: Professor Dr. A.Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 25.7.1974

Diese Arbeit wurde am Anorganisch-Chemischen
Institut der Universität München unter Leitung
von Herrn Professor Dr. H.P.Boehm in der Zeit
vom Dezember 1970 bis Juni 1974 ausgeführt.

Herr Professor Dr. H.P.Boehm stand mir stets
mit wertvollen Ratschlägen bei der experimentellen
Ausführung und Niederschrift dieser Arbeit zur
Seite. Dafür gilt ihm mein ganz besonderer Dank.
Auch bin ich ihm für die finanzielle Unter-
stützung zu großem Dank verpflichtet.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551924_0033

Inhaltsübersicht

	Seite
I. Allgemeines über Kohlenstoff	
1) Die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffes	1
2) Der Diamant	2
3) Der Graphit	2
4) Der rhomboedrische Graphit	3
5) Der turbostratische Kohlenstoff	4
6) Ruße	5
7) Kohlenstoff aus organischem Material	6
8) Kohlenstoff aus Kupfer-Acetylid	7
9) Kohlenstoff aus anorganischem Material	8
II. Carbidkohlenstoffe, ein Beispiel extrem ungeordneten Kohlenstoffs	
1) Historisches	9
2) Übersicht der Carbidkohlenstoffe	9
3) Themenstellung	11
4) Carbyn, ein weiteres Beispiel eines Kohlenstoffs, der nicht durch Pyrolyse organischer Verbindungen erhalten wird	14
III. Kohlenstoff aus Kupfer-Acetylid	
1) Die Ergebnisse der russischen Forscher	15
2) Herstellung und röntgenographische Untersuchung von Kupfer-Acetylid-Kohlenstoff ...	20
IV. Die Ausgangssubstanzen zur Herstellung von Carbidkohlenstoffen	
1) Siliciumcarbid	22
2) Niobcarbid	24
3) Tantalcarbid	25

V.	Die Herstellung von Carbid-Kohlenstoffen	
1)	Die verwendeten Carbide	27
2)	Die Chlorgasreinigung	27
3)	Die Herstellung von Siliciumcarbid-Kohlenstoff	28
4)	Die Herstellung von Tantalcarbid- und Niobcarbid-Kohlenstoff	30
VI.	Reinigung der Carbid-Kohlenstoffe, Analysen und Eigenschaften	
1)	Die Reinigung	32
2)	Die Chloridbestimmung	32
3)	Der Aschegehalt	33
4)	Die Schwermetallbestimmung	33
5)	Probleme durch Reinigung und Carbidbildung	35
6)	Eigenschaften der ungetemperten Kohlenstoffe	36
7)	Das Graphitierungsverhalten	39
8)	Das Aktivieren	44
VII.	Nachbehandlung der Präparate	
1)	Die Dehalogenierung	45
2)	Das Tempern im Silitstabofen	45
3)	Das Tempern im Hochfrequenzofen	46
4)	Das Tempern bei Firma Sigri	48
5)	Die Probenbezeichnung	49
VIII.	Röntgenuntersuchung von getemperten Kohlenstoffen	
1)	Die Debye-Scherrer-Aufnahmen	51
2)	Das hexagonale Graphitgitter	51

3)	Die Ergebnisse der Röntgenuntersuchung der getemperten Kohlenstoffe	59
4)	Diskussion des Graphitieverhaltens	61
IX.	Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen	63
X.	Oberfläche und Porosität	
A)	Was ist Oberfläche?	67
B)	Wie kann man Oberflächen und Porosität untersuchen?	69
1)	Mikroskopische Verfahren	69
2)	Die röntgenographische Methode	70
3)	Die Strömungsmethode	70
4)	Quecksilberporosimetrie	71
5)	Adsorptionsmethoden	72
6)	Das B.E.T.-Modell	75
7)	Kritik an dem B.E.T.-Modell	76
8)	Adsorption von Gasen an porösen Festkörpern	78
9)	Das t-Modell	79
10)	Mikroporen	80
11)	Die Langmuir-Isotherme	81
12)	Die Gurvitch-Regel	82
13)	Das Modell von Dubinin	84
14)	Oberflächenbestimmung durch Ad- sorption aus Lösung	85
15)	Oberflächenbestimmung aus Benet- zungswärme	85
C)	Diskussion der verschiedenen Ober- flächenbestimmungsverfahren	87

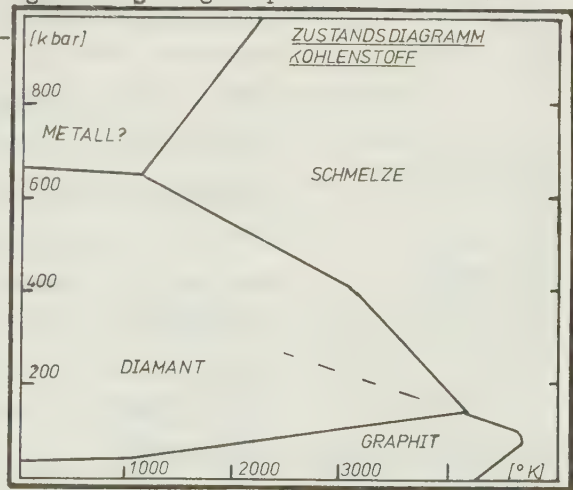
XI.	Beschreibung der Apparaturen zur Messung von Adsorptionen	
1)	Die Stickstoffadsorption	88
2)	Messungen mit der Quarzfederwaage	89
3)	Adsorptionsmessungen an der Mikrowaage..	94
4)	Die Schwebewaage	95
XII.	Ergebnisse der Adsorptionsmessungen	
1)	Die Ergebnisse der Stickstoffadsorption.	98
2)	Die Heliumadsorption	108
3)	Kohlendioxidadsorption und Auswertung nach Dubinin und Raduschkewitsch	108
4)	Adsorption organischer Verbindungen an der McBain-Quarzfederwaage	
a)	Auswahl der Adsorptive	115
b)	Ergebnisse der Adsorption organischer Verbindungen	121
c)	Messung der Kinetik	147
XIII.	Messungen mit dem Mikrokalorimeter	154
XIV.	Gaschromatographische Untersuchungen	
1)	Die Theorie	157
2)	Verwendetes Gerät	162
3)	Durchführung der gaschromatographischen Messung	162
4)	Ergebnisse	163
5)	Versuch einer Sauerstoffanreicherung ...	167
XV.	Diskussion der Ergebnisse	169
XVI.	Zusammenfassung	174
XVII.	Literatur	177

Der Kohlenstoff

Die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffes

Die bekanntesten Modifikationen des Kohlenstoffes sind wohl der Diamant und der Graphit. Boehm et al. zeigten, daß der rhomboedrische Graphit eine eigene Modifikation darstellt (1). In neuerer Zeit wurden zwei andere Modifikationen gefunden und synthetisiert. Der Lonsdaleit (2), eine hexagonale Form des Diamanten, die bei 130 kbar und 1000°C direkt aus Graphit entsteht (gefunden in Canon Diablo Eisenmeteoriten) und der Chaoit (2), der bei 10^{-4} Torr und 2700 bis 3000°C in Gegenwart geringer Spuren von Silicium

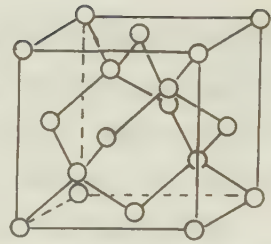
gebildet wird. Letzterer wurde in Gneiseinlagerungen im Nördlinger Ries entdeckt. Eine russische Forschergruppe glaubt eine Kohlenstoffmodifikation mit C-C Dreifachbindung gefunden zu haben



(4,5). Es werden Vergleiche zum Chaoit angestellt. Ich werde weiter unten ausführlich Stellung zu diesem als Carbyn bezeichneten Kohlenstoff nehmen. "Amorpher" Kohlenstoff kann wohl nicht als eigenständige Modifikation bezeichnet werden, da dieser eine Abart des Graphits ist. Es wird auch eine metallische Hochdruck-Modifikation angenommen, die aber noch nicht hergestellt werden konnte (6,7).

Der Diamant

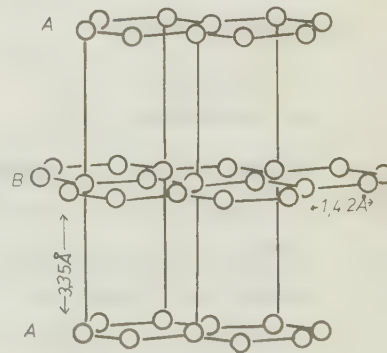
Der Diamant ist mit einem spezifischen Gewicht von $3,5 - 3,55 \text{ g/cm}^3$ (8) die dichteste bekannte Modifikation, in der Kohlenstoff vorkommt. Seine große Härte (10 nach Mohs) und seine hohe Lichtbrechung machen ihn zu einem begehrten Industrie- und Schmuckmaterial. Im Unterschied zum Graphit ist der reine, undotierte Diamant ein Isolator, der in einem kubischen Gitter kristallisiert, in dem die Atome durch homöopolare Bindungen miteinander verbunden sind. Die C-C Bindungslänge beträgt $1,542 \text{ \AA}$. Der Diamant ist bei Normaldruck thermodynamisch metastabil, mit jedoch unmeßbar kleiner Umwandlungsgeschwindigkeit (siehe Zeichnung 1) (6). Er wird auf Grund seiner Bindungsverhältnisse als Stammverbindung der Aliphaten angesehen.



Kristallgitter des Diamant
Zeichnung Nr. 2

Der Graphit

Der Graphit besitzt ein spezifisches Gewicht von $2,26 \text{ g/cm}^3$ (9), eine Härte von $0,5 - 1$ und ist undurchsichtig schwarz, metallisch glänzend. Er wird als Tiegelmaterial, Elektroden, Schmiermittel, für Elektrokontakte, in Bleistiften und Atomreaktoren verwendet. Er kristallisiert in einem hexagonalen Schichtengitter. Innerhalb einer Schicht ist jedes Kohlenstoffatom durch 3 σ -Bindungen mit seinen Nachbaratomen verbunden. Da ein sp^2 Hybrid vorliegt, beträgt der Bindungswinkel



Kristallgitter des Graphit
Zeichnung Nr. 3

120°. Die vierten Orbitale (p_z) eines jeden Kohlenstoffatoms, die senkrecht zu der Schichtebene stehen, überlappen unter Ausbildung eines mesomeren π -Systems, sodaß die Schichten eben und nicht gewellt sind. Die vierten Elektronen jeden Kohlenstoffatoms liegen daher als leicht bewegliche Elektronen vor. Man kann daher eine einzelne Schicht des Graphits als aromatisches Makromolekül betrachten. Graphit kann also als die Stammsubstanz aller aromatischen Verbindungen bezeichnet werden. Der Bindungsabstand der Kohlenstoffatome innerhalb der Schicht ist mit 1,42 Å etwas grösser als im Benzol (1,39 Å). Die Schichten werden untereinander nur durch zwischenmolekulare Kräfte (van der Waals-Kräfte) zusammengehalten. Der Schichtabstand ist deshalb groß und beträgt 3,354 Å (911).

Der rhomboedrische Graphit

Neben der hexagonalen Modifikation des Graphits (Schichtenfolge ABAB) existiert eine rhomboedrische Modifikation (Schichtenfolge ABCABC), die bei der Einwirkung von Verformungskräften auf Graphit entsteht (1). Hofmann und Boehm zeigten, daß die rhomboedrische Modifikation niemals frei auftritt (1). Die Autoren fanden bei Graphiten neben der hexagonalen Modifikation maximal 33 % rhomboedrische vor. Bei 2000 - 3000°C ging die rhomboedrische Modifikation in die

hexagonale über. Es lag also schon bei dieser Temperatur eine gewisse Beweglichkeit der Schichten vor. Die rhomboedrische Modifikation ist somit die instabile Form des Graphits. Boehm und Coughlin (10) bestätigen dies, indem sie die Enthalpie-

Schichtfolge im Graphit

A -00-00-00-00-
B -00-00-00-00-
A -00-00-00-00-
B -00-00-00-00-

hexagonaler Graphit

A -00-00-00-00-
B -00-00-00-00-
C 0-00-00-00-
A -00-00-00-00-
B -00-00-00-00-

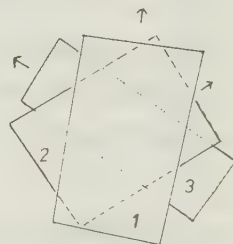
rhomboedrischer Graphit

Zeichnung Nr.: 4

Änderung der Umwandlung der rhomboedrischen Modifikation in die hexagonale zu $-0,14 \pm 0,4$ kcal/g-At bestimmten. Bei der Einwirkung von stärkeren Verformungskräften wird die Widerstandsschwelle überschritten. Es bildet sich eine unregelmäßige Schichtenfolge (z.B.: ABCACBA..) Hofmann und Mitarbeiter (12) zeigten, daß der Abstand der Schichten und der C-C Abstand sich dabei nicht ändern.

Der turbostratische Kohlenstoff

Eine noch stärkere Gitterstörung als im rhomboedrischen Graphit oder Graphit mit statistischer Verteilung der Schichtenfolge führt allmählich zur turbostratischen Ordnung (13), bei der die Schichten in einer Ebene unregelmäßig gegeneinander verschoben und verdreht sind, sodaß die Lage der c-Achse nicht

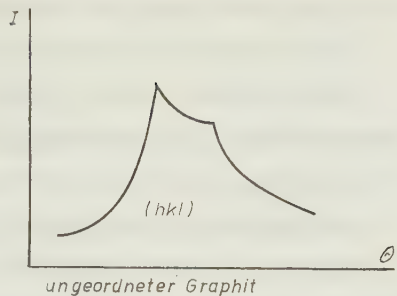


turbostratische
Ordnung.

Zeichnung Nr.: 5

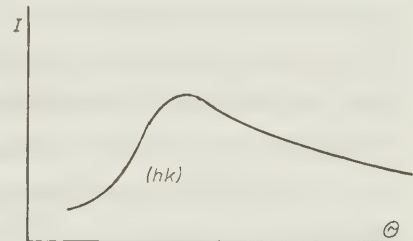
mehr übereinstimmt. Dabei wird der Schichtabstand bis auf $3,44 \text{ \AA}$ vergrößert. Rein wurde die turbostratische Ordnung bisher nur in mikrokristallinen und parakristallinen Kohlenstoffen gefunden. In Kunstgraphiten (Reaktorgraphit) treten häufig mehr oder minder große Abweichungen von der Ideallage der Schichten auf, der röntgenographisch gemessene Schichtabstand liegt dann zwischen $3,35$ und $3,44 \text{ \AA}$. Röntgenographisch läßt sich parakristalliner Kohlenstoff durch das Auftreten zweidimensionaler (hk) Kreuzgitterreflexe erkennen (siehe Zeichnung Nr. 6).

Der ziemlich willkürlich gewählte Grenzwert $3,44 \text{ \AA}$ bezieht sich auf Kohlenstoffe, bei denen gerade keine (hkl) Reflexe mehr auftreten, sondern (hk) Kreuzgitterreflexe. Derartige Kohlenstoffe werden oft als schwarzer Kohlenstoff in Analogie zum schwarzen Phosphor bezeichnet.



Ruße

Ruße entstehen durch Gasphasenpyrolyse von Kohlenwasserstoffen (13,14,15,16). Je nach Herstellungsverfahren unter-



parakristalline Form
Röntgenreflexe von Kohlenstoff
Zeichnung Nr.: 6

scheidet man zwischen Flammruße, Gasruße (channel blacks), Ofenruße (furnace blacks), Spaltruße (thermal blacks), Acetylenruß und Farbruß. Der Kohlenstoff wird bei der Pyrolyse in Schichten konzentrisch um einen oder mehrere Kondensationskeime herum angeordnet. Zur Oberfläche des Teilchens hin sind die Schichten immer besser geordnet. Auf der Oberfläche von Spaltrußen und nach dem Furnace-Verfahren hergestellten Rußen ist eine dünne Schicht relativ kleiner polykondensierter aromatischer Moleküle vorhanden. Diese können nur teilweise durch Extraktion entfernt werden. Bei (channel blacks) Gasrußen ist die Oberfläche porös, das Porenvolumen ist jedoch relativ klein. Furnace blacks sind nicht porös. Farbruße werden durch nachträgliche Oxidation stark porös und erhalten so ihre tiefschwarze Farbe.

Auf Grund von Röntgenbeugung konnte man zeigen, daß Ruße nicht amorph sind, wie man früher annahm, sondern aus Schichten des

Graphitgitters bestehen, die zwar parallel gestapelt, aber regellos gegeneinander verschoben und verdreht sind (turbostratische Ordnung). Analog dem im vorigen Kapitel Gesagten treten nur die Basisreflexe (001) und zweidimensionale Kreuzgitterinterferenzen (hk) auf. Aus der Verbreiterung der Reflexe schloß man, daß die Schichtpakete sehr klein sind. Die typische mittlere Höhe L_c beträgt 13 - 16 Å, der mittlere Durchmesser der Schichtpakete L_a ist zwischen 15 und 25 Å groß. Man sprach deshalb von mikrokristallinem Kohlenstoff.

Durch direkte Ausmessung hoch auflösender elektronenmikroskopischer Aufnahmen weiß man heute jedoch, daß die Durchmesser der Schichten erheblich größer sind als die röntgenographisch erhaltenen L_a -Werte. Der Abstand zwischen den Schichten streut zwischen 3,4 und mehr als 4 Å. Die Schichten sind häufig geknickt und verbogen. Die L_a - und L_c -Werte geben die mittleren Dimensionen der kohärent streuenden Bereiche wieder. Man bezeichnet heute diese Kohlenstoffe, in denen große aromatische Schichten mehr oder minder parallel zueinander gelagert sind, als parakristallin.

Die Hauptverwendung finden Ruße als verstärkender Füllstoff in der Reifenindustrie. Daneben dient Ruß auf Grund der hohen Lichtabsorption als wichtiges Schwarzpigment für Farben und Lacke, Druckfarben, als Lichtschutzmittel für Kunststoffe und zur Einfärbung von Beton. Spezielle mit Katalysatoren belegte Ruße werden in Brennstoffzellen eingesetzt (17,14).

Kohlenstoff aus organischem Material

Es ist bemerkenswert, daß die meisten bisher bekannten parakristallinen Kohlenstoffe aus organischem Material im weiteren Sinne hergestellt werden. Sie sind pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, wenn auch in fossilen Formen wie: Braunkohle, Kohle, Erdöl und Erdgas. Dies sind alles

organische Materialien, die Kohlenstoff, Wasserstoff und vielleicht auch noch einige andere Elemente enthalten. In der Literatur unterscheidet man hierbei zwischen "hard carbon, soft carbon und carbon blacks", je nachdem, ob sie durch pyrolytische Zersetzung fester, flüssiger oder gasförmiger Substanzen entstehen. Dabei zeichnet sich soft carbon durch das bessere Graphitieverhalten gegenüber den hard carbons aus. In neuerer Zeit wurden spezielle Kohlenstoffe, auch aus Kunststoffen, durch gezielte Pyrolyse entwickelt. Es wurden folgende Kohlenstoffe beschrieben:

Polyvinylidenchlorid-Kohlenstoff (18)

Polyvinylidenacetat-Kohlenstoff (19)

3,5 Xylenol-Formaldehyd-Harz-Kohlenstoff (19)

Epoxidharz-Kohlenstoff (19)

Furfurylalkohol-Formaldehyd-Harz-Kohlenstoff (20)

Auffallend sind die großen Unterschiede in den Eigenschaften dieser Kohlenstoffe. So kann man Furfurylalkohol-Formaldehyd-Harz-Kohlenstoff als gasdichten, glasartigen Kohlenstoff (glassy carbon) bezeichnen, während Polyvinylidenchlorid-Kohlenstoff einen äußerst mikroporösen Vertreter dieser Gattung darstellt.

Kohlenstoff aus Kupfer-Acetylid

Kasatochkin et al. stellten aus Kupfer-I-Acetylid durch Oxidation mit Eisen-III-Perchlorat einen Kohlenstoff her (34). Die Autoren halten ihn für eine neue Modifikation des Kohlenstoffes und gaben ihm auf Grund der von ihnen angenommenen kettenförmigen Struktur mit C-C Dreifachbindung den Namen Carbyn. Sie errechneten aus Deb ye-Scherrer-Aufnahmen 2 hexagonale Kristallmodifikationen mit den Zellparametern

$$a_1 = 8,92 \text{ \AA} \quad c_1 = 15,36 \text{ \AA}$$

$$a_2 = 8,24 \text{ \AA} \quad c_2 = 7,68 \text{ \AA}$$

In einer nachfolgenden Veröffentlichung wurde ein Vergleich zu dem eingangs erwähnten Chaoit angestellt (4). Da mir Zweifel an der Richtigkeit der russischen Angaben kamen, schuf ich mir selbst Klarheit über diesen Kohlenstoff. Die von mir gefundenen Ergebnisse sind im Anschluss an dieses Kapitel dargestellt. R. Klement und E. Köddermann-Gros konnten die Entstehung eines schwarzen Kohlenstoffes bei der Oxidation von Kupfer-I-Acetylid mit Wasserstoffperoxid nachweisen (21).

Kohlenstoff aus anorganischem Material

Die Herstellung von Kohlenstoff aus anorganischem Material ist zum Beispiel durch Reduktion von Kohlendioxid mit Magnesium oder durch Disproportionierung von Kohlenmonoxid, sowie durch Elektrolyse möglich. - Kohlenstoff durch kathodische Reduktion von Carbonat in Barium-Chlorid-Schmelze ist extrem ungeordnet (1,22). W.A.Mohun (24,25) ist der Meinung, man sollte zu den organischen Kohlenstoffen als vierte Art den Kohlenstoff hinzufügen, der aus anorganischen Carbiden durch Chlorierung hergestellt wird. Der prinzipielle Unterschied zu den organischen Kohlenstoffen ist die Wasserstoffarmut und das etwas andere Graphitieverhalten.

Carbidkohlenstoffe, ein Beispiel extrem ungeordneten Kohlenstoffs

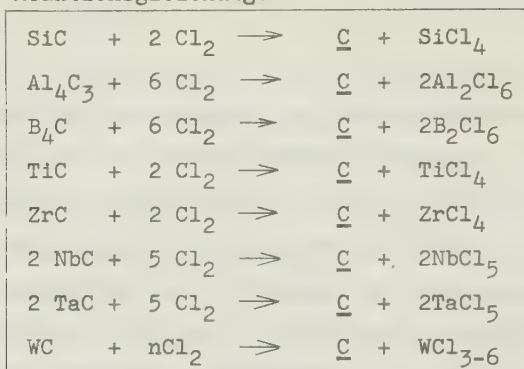
Historisches

Die Herstellung von Kohlenstoff aus Carbiden war in der Literatur schon früher vereinzelt erwähnt worden. So berichtet z.B. M.H.Moissan 1893 (32) in seinem Artikel "Preparation et propriétés du siliciure de carbone cristallisé", daß sich das von ihm dargestellte Siliciumcarbid im Chlorgasstrom bei 600°C während einer Stunde an der Oberfläche umsetzte, und die Reaktion bei 1200°C schon vollkommen war. Auch O.H.Hougen 1924 und A.C.Lea 1940/41 (33,34) berichten diesen Tatbestand. Lea stellte fest, daß bei 900°C Kohlenstoff und Siliciumtetrachlorid, bei 1100°C aber Tetrachlorkohlenstoff und Siliciumtetrachlorid entstehen. 1959 erscheint von Euler und Czerlinsky (35) eine Arbeit über Röntgenanalysen an amorphem Kohlenstoff, der aus Siliciumcarbid hergestellt wurde. Im selben Jahr veröffentlichte W.A.Mohun (36) einen Artikel über einen neuen, amorphen Kohlenstoff. Die Eigenschaften von Kohlenstoff aus Siliciumcarbid wurden in den Dissertationen von H.J.Förster und K.Schanz (37,38) untersucht.

Übersicht der Carbidkohlenstoffe

Allgemein können Carbide und Carbidnitridgemische von Metallen, die flüchtige Chloride bilden, umgesetzt werden. - Brom und Jod sind zu wenig reaktiv und teuer. Fluor reagiert mit Kohlenstoff zu stark. - Von Mohun wurden SiC , Al_4C_3 , B_4C , TiC , ZrC und ZrC-ZrN untersucht. Förster arbeitete an SiC , NbC , TaC , WC und ZrC .

Die Reaktionsgleichungen lauten:



Die Bedingungen der einzelnen Reaktionen und die Ergebnisse wurden von Mohun und Förster wie folgt angegeben:

Kohlenstoff aus Carbiden
hergestellt von Mohun:

Ausgangsprodukt	Temperatur	Dauer	% Asche
SiC	1650°C	2,5 h	27,3
SiC	950-1050	3,5 "	27,3
SiC	1150-1250	10,75 "	1,9
SiC	1000-1150	10,5 "	2,5
SiC	1050	24 "	0,7
SiC	825	630 "	3,2
SiC	760-840	136 "	3,2
Al_4C_3	560-680	2 "	4,2
B_4C	630-790	2,5 "	8,1
TiC	800-900	70 min	5,2
TiC	700-750	115 "	
ZrC	500-800	55 "	22,6
ZrC-ZrN	500-620	75 "	19,6

Kohlenstoff aus Carbiden, hergestellt von Förster

Carbid	Sublimationsbeginn	Optimale Reaktionstemperatur	Dauer
NbC	240°C	550°C	5-6 Std.
TaC	230	450-480	5
ZrC	250	700	6
WC	schnell ab 450		
	360°C = WC ₁₄		
	550 = WC ₁₅	950	6
	800 = WC ₁₆		

Mohun hatte die Reaktion nach einer gewissen Zeit, ohne jedesmal vollständige Umsetzung erreicht zu haben, abgebrochen. Hierauf ist der große Aschegehalt seiner Proben zurückzuführen. Es ist aber schon aus seiner Tabelle zu erkennen, daß mit einer genügend langen Reaktionsdauer eine bedeutende Erniedrigung des Aschegehalts zu erzielen ist. - Auf die Problematik der Aschegehaltbestimmung komme ich später noch zu sprechen. - Förster hatte optimale Umsetzungsbedingungen ermittelt. Da all diese Reaktionen stark exotherm sind, ist die Temperatur am Reaktionsort auch schwer zu kontrollieren. Die gemessene Temperatur ist deshalb mit einem Fehler von $\pm 50^\circ\text{C}$ behaftet. Mohun und Förster beschrieben in ihren Arbeiten, daß der entstehende Kohlenstoff die bemerkenswerte Eigenschaft hat, die äußere Gestalt des Carbids beizubehalten: Es tritt, wie sich elektronenmikroskopisch zeigen läßt, eine Pseudomorphose auf (35,37,91). Förster fand sehr schwache und stark verbreiterte Röntgenreflexe bei Kohlenstoff aus Siliciumcarbid.

Themenstellung

Tantalcarbid und Niobcarbid kristallisieren im Kochsalzgitter, α -Siliciumcarbid im hexagonalen G_H -Typ, β -Siliciumcarbid im

kubischen Gitter. Der daraus entstehende Kohlenstoff strebt das hexagonale Schichtgitter des Graphits an. Es leuchtet ein, daß bei Erhaltung der äußeren Gestalt ein sehr ungeordneter Kohlenstoff entsteht, der noch dazu, da er dasselbe Volumen wie das entsprechende Carbid einnimmt (siehe oben), sehr porös sein muß. Eine kurze rechnerische Überlegung wird uns über das Ausmaß der Porosität Auskunft geben.

Maximal mögliches Porenvolumen:

	Sic-Kohlenstoff	TaC-Kohlenstoff	NbC-Kohlenstoff
Molgew.d.Carbids	40,0	192,89	104,92 g/mol
Dichte "	3,21	14,5	7,8 g/cm ³
Volumen eines	40 : 3,21	192,89 : 14,5	104,92 : 7,8
Mols	= 12,47 cm ³	= 13,30 cm ³	= 13,48 cm ³
Volumen eines	12 : 2,2		
Mols Kohlenstoff	= 5,46 cm ³	5,46 cm ³	5,46 cm ³
d.Dichte 2,20 cm ³ +)			
Differenz d.Volumen			
= Porenvolumen Mol	7,01 cm ³	7,84 cm ³	8,02 cm ³
das entspricht Poren-	7,01 : 12	7,84 : 12	8,02 : 12
vol. pro g Kohlenstoff =	0,584 cm ³ =====	0,645 cm ³ =====	0,668 cm ³ =====

Die bisherigen Untersuchungen ließen erkennen, daß die Struktur des aus Siliciumcarbid erhaltenen Kohlenstoffes ungewöhnlich ungeordnet ist. Dies und das ungewöhnliche Porenvolumen lassen vermuten, daß der Kohlenstoff sehr enge Poren besitzt. Es sollte die Struktur des Kohlenstoffs untersucht werden und ihr Verhalten beim Erhitzen. In den Ausgangssubstanzen, den Carbiden, sind Schichten von Kohlenstoff-Atomen vorgebildet, auch wenn es sich um Dreieckspackungen handelt. Es sollte geprüft werden, ob diese Schichten für die Ausbildung des Kohlenstoffs eine Rolle spielen.

+) Dichte bezieht sich auf ähnlich ungeordneten Kohlenstoff anderer Herkunft.

Wie berichtet fand Förster sehr schwache und stark verbreitete Röntgenreflexe bei Kohlenstoff aus Siliciumcarbid (800°C). Dies läßt den Schluß zu, da Tantalcarbid und Niobcarbid bei noch tieferer Temperatur umgesetzt werden, daß der entstehende Kohlenstoff noch ungeordneter sein könnte.

Die grosse Vielzahl der Carbide verlangt aus rationellen Gründen eine Auswahl. Diese sollte unter den Gesichtspunkten der Reinheit, des Preises und der Umsetzungsbedingungen gesehen werden. Hier besticht im ersten Augenblick das Siliciumcarbid durch seinen niedrigen Preis. Die relativ hohe Umsetzungstemperatur ist zwar von Nachteil, da ich von möglichst ungeordnetem Kohlenstoff ausgehen wollte. Dies sollte Siliciumcarbid aber nicht von weiteren Untersuchungen ausschließen. Niobcarbid und Tantalcarbid sind auf Grund der definierten Carbidphasen frei von Graphitspuren. Dies ist bei einer Reihe anderer Carbide, wie Zirkoncarbid und Titancarbid, nicht der Fall (41).

Die Umsetzungstemperatur sollte möglichst niedrig sein, damit noch keine Reorganisation des entstehenden Kohlenstoffes erfolgt, die die Porengestalt verändern würde. Eine solche Veränderung ist zwar auch interessant, doch sollte diese Untersuchung des Graphitierens auf der möglichst erhaltenen, ursprünglichen Gestalt aufbauen.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Entfernung des entstehenden Chlorids. Dies gelingt am besten beim Siliciumtetrachlorid und Titan-tetrachlorid, die als leicht siedende Flüssigkeiten gut destillierbar sind. Die anderen Chloride siedern erst im Bereich von $200 - 300^{\circ}\text{C}$.

TaCl_5	241°	WCl_6	347°	ZrCl_4	331°
NbCl_5	245°	WCl_4	Zers.	TiCl_4	136°
		WCl_5	275°	SiCl_4	56°

Schließlich sollte das Carbid auch noch in ausreichendem Mengen käuflich zu erwerben sein (die Herstellung erfordert zu spezielle Vorrichtungen). Dies trifft nicht unbedingt auf Aluminiumcarbid zu. Aus diesen Überlegungen entschloß ich mich, Untersuchungen der aufgezeigten Art an den Carbiden des Siliciums, Tantals und Niobs vorzunehmen.

Carbyn, ein weiteres Beispiel eines Kohlenstoffs, der nicht durch Pyrolyse organischer Verbindungen erhalten wird

Für meine Bemühungen, Kohlenstoff bei möglichst niedriger Temperatur herzustellen, ohne pyrolitische Verfahren anzuwenden, scheint mir auch das eingangs erwähnte Carbyn (4,5) interessant. Carbyn entsteht im Gegensatz zu den anderen genannten Kohlenstoffen bei Raumtemperatur. Die Entstehungsweise aus Kupfer-Acetylid und Eisen-III-Perchlorat und einige Meßergebnisse veranlaßten eine russische Forschergruppe, dieses Produkt als kettenförmig geordnete Kohlenstoffmodifikation, Polyacetylen- $(C\equiv C)_n$, anzusehen. Diesen mir ungewöhnlich scheinenden Strukturvorschlag wollte ich bei dieser Gelegenheit überprüfen.

Die Ergebnisse der russischen Forscher (54)

Sladkow et al. gehen bei ihren Überlegungen zu Carbyn von der Tatsache aus, daß der vierbindige Kohlenstoff in der organischen Chemie in 3 Valenzzuständen existiert: dem tetraederartigen sp^3 -Hybrid, dem planaren sp^2 -Hybrid und dem linearen sp -Hybrid. Es wird weiter die Verwandtschaft des Diamanten mit den tetraederartigen aliphatischen Verbindungen und des Graphits mit aromatischen Verbindungen herausgestellt. Von diesen richtigen Annahmen schlossen die Autoren, daß es eine dritte, eine lineare Modifikation des Kohlenstoffs mit sp -Hybrid geben müsse. Es wird weiter auf die Existenz von niedermolekularen, linearen Bruchstücken, die auf Grund von massenspektrometrischen Analysen in Kohlenstoffdampf hoher Temperatur gefunden worden sein sollen, hingewiesen. Die Autoren standen dann bald vor dem Problem, bei ihren sp -Hybriden zwischen Polyacetylenen und Kumulenen zu unterscheiden. Aus den Zerfallsprodukten der Ozonolyse (Oxalsäure und Kohlendioxid) schlossen sie, daß beide Formen in Carbyn vertreten sind. Acetylene seien durch Oxalsäure, Kumulene durch Kohlendioxid charakterisiert.

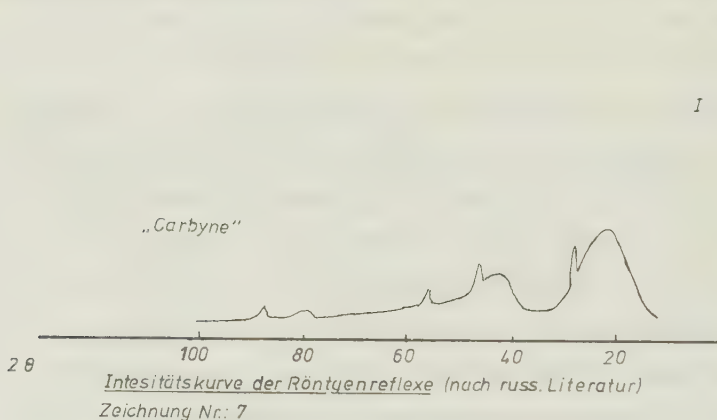
Im Folgenden werden weiter IR-Spektren interpretiert, wonach nur bei dem nicht erhitzten Carbyn eine C-C Dreifachbindung bei $2080 - 2150 \text{ cm}^{-1}$ zu identifizieren war. Nach dem Erhitzen war diese Bande verschwunden und eine neue bei $1680 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten, die von den Autoren mit der antisymmetrischen Vibrationsschwingung der C-C Doppelbindung in Kumulenen in Beziehung gesetzt wird. Aus Röntgenbeugungsaufnahmen wird von den Autoren ebenfalls die Existenz zweier

Strukturen mit verschiedenen Kristallzellen hergeleitet.

$$1) \quad a = b = 5,09 \text{ \AA} \quad c = 7,80 \text{ \AA}$$

$$2) \quad a = b = 4,76 \text{ \AA} \quad c = 2,58 \text{ \AA}$$

Doch erst die Wiedergabe eines Röntgendiffraktogramms bringt Klarheit in das Geschehen.



Wie in dem wiedergegebenen Diffraktogramm zu erkennen ist, treten deutlich zwei verschiedene Interferenztypen auf:

$$1.) \text{ Wohlgerundete, breite bei } 22,9 \quad 44,1 \text{ und } 79,2^{\circ} \quad 2\theta$$

$$2.) \text{ Scharfe, schmale bei } 28,6 \quad 47,4 \text{ und } 56,0^{\circ} \quad 2\theta$$

Es werden weiter mikroskopische Aufnahmen beschrieben, in denen schwarzes Pulver mit Einschlüssen von individuellen, zum Teil regelmäßigen großen Teilchen von glasartigem Glanz zu sehen sind. Diese überstehen ein Erhitzen auf $600 - 1000^{\circ}\text{C}$. Beim Erhitzen auf 2800°C sollen sie sich in Kohlenstoff umwandeln.

Für die Kumulene wird noch eine zweite Synthese angeboten, diese geht von Natriumacetylid und Kohlensuboxid aus. Es soll polymeres Acetylen-Allen-Glykol entstehen, welches mit SnCl_2/H^+ zum Kumulen umgewandelt wird.

Meine Interpretation zu dem Geschehen ist folgende:

Es entsteht offensichtlich durch nicht sauberes Arbeiten ein

Gemisch von recht ungeordnetem Kohlenstoff, Kupfer-I-Chlorid und Acetylid. Die IR-Spektren des nicht erhitzten Carbyn weisen z.B. auf nicht umgesetztes Acetylid hin. Daß bei der Reaktion aus Kupfer-Acetylid überhaupt Kumulen entsteht, wage ich zu bezweifeln. Die IR-Schwingung bei $1680 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ liegt zu tief für Kumulene. Diese sollten bei $1900 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ erscheinen. Ich führe die Schwingung bei $1680 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ auf C=O - Gruppen zurück, die durch die sicher vorhandenen Oberflächenoxide auch zu erwarten sind. Die organische Chemie lehrt uns zumindest, daß mehrere konjugierte C-C Dreifachbindungen die Stabilität der Verbindung bedeutend erniedrigen (26). So ist wohl auch das Verschwinden der C-C Dreifachbande im IR nach dem Erhitzen auf einen Zerfall der Acetylide zurückzuführen.

Die Beschreibung von glasartig glänzenden Einschlüssen, die man auf mikroskopischen Bildern sieht, läßt aber an eine weitere Verunreinigung denken. Daß diese Verunreinigung ein Erhitzen auf 1000°C übersteht, ist nicht weiter verwunderlich, wenn sich diese Substanz als Kupfer-I-Chlorid entpuppt (Sch.p. 430°C S.p. 1490°C) (27).

Die Identifizierung des Kupfer-I-Chlorids läßt sich eindeutig anhand des Röntgendiffraktogramms vornehmen. Die Lagen der scharfen, schmalen Reflexe entsprechen genau den d-Werten des Kupfer-I-Chlorids (ASTM-Kartei) (28). Die wohlgerundeten, breiten Reflexe entsprechen denen von ungeordnetem, schwarzen Kohlenstoff. Daß sich die zweite Substanz, die sich als Kupfer-I-Chlorid identifizieren ließ, beim Erhitzen auf 2800°C in Kohlenstoff "umwandelt", ist auch erklärlich: Kupfer-I-Chlorid siedet bei 1490°C , d.h. es verschwindet beim Erhitzen!

Vergleich der d-Werte von Carbyn mit denen von Kupfer-I-Chlorid und Kohlenstoff: (4,28)

2θ	θ	$\sin \theta$	$d \text{ (Å)}$	I/I_0	Herkunft	
22,9	11,45	0,2	3,85	100	C	(002)
28,6	14,3	0,247	3,13	100	CuCl	(111)
44,1	22,05	0,382	2,02	30	C	(10)
47,4	23,7	0,402	1,92	60	CuCl	(220)
56,0	28,0	0,47	1,64	30	CuCl	(311)
79,2	39,6	0,637	1,21	3	C	(11)
87,5	43,7	0,692	1,11	3	CuCl	(422)

In einer zweiten Publikation von 1973 (5) wird zwischen 2 Sorten Carbyn unterschieden. Eine Niederdruck- und ungetemperte Modifikation und eine Hochdruckform, die getempert ist. Diesmal sind leider nur die d-Werte und die Intensitäten angegeben, was die Zuordnung erschwert, da die Form und Lage der Peaks zusätzliche Informationen liefert.

Vergleich der d-Werte von Carbyn mit einigen Kupferverbindungen (5,28):

Carbyn (Hochdruckform) (5)			metall. Kupfer		
$d \text{ (Å)}$	I		$d \text{ (Å)}$	I	(hkl)
4,13	m				
3,72	m				
2,07	m		2,088	100	111
1,81	vs		1,808	46	200
1,53	wk				
1,373	vs				
1,275	m		1,278	20	220
1,087	wk		1,090	17	311
1,04	skw		1,043	5	222

(Arbeit 1973) (4,5,28)				(Arbeit 1968)			
Carbyn		CuCl		Cu ₂ O		Carbyn	
Niederdruckf.							
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
4,45	str.w.						
4,26	str.w.						
4,13	str.w.						
3,87	str.w.					3,85	100(Kohlenst)
3,72	str.w.						
3,22	m.	3,12	100			3,13	100
2,92	wk.			3,02	9		
2,68	wk.	2,71	8				
2,46	m.			2,46	100		
2,39	wk.						
2,24							
2,13	m.			2,135	37	2,02	30(Kohlenst)
1,94	m.	1,92	60			1,92	60
1,66	m.	1,633	30			1,64	30
1,50	wk.			1,51	27		
1,37	wk.	1,35	6				
1,29	vwk.			1,29	17		
1,26	vwk.	1,249	10				
1,22	wk.			1,233	4	1,21	3 (Kohlenst)
1,12	wk.	1,105	8				
1,06	vwk.	1,04	6	1,067	2		
0,86	wk.	0,856	4	0,873	3		

Ich suchte weiter in der Literatur nach Kupfer-Acetylid-Kohlenstoff und fand, daß sich R. Klement 1947 (21) schon damit befaßt hat. Klement hat Kupfer-I-Acetylid mit Wasserstoffperoxid oxidiert und einen schwarzen Kohlenstoff neben kupferhaltigen Verunreinigungen gefunden. Klement zeigte, daß diese Verun-

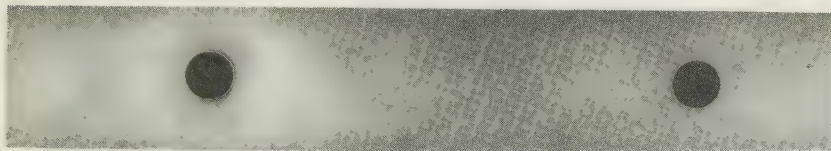
reinigungen aus metallischem Kupfer und Kupfer-I-Oxid bestehen.

Herstellung und röntgenographische Untersuchung von Kupfer-Acetylid-Kohlenstoff

Um mir selbst ein Bild machen zu können, stellte ich kurzerhand die Substanz dar. Es wurden ca. 10 Ansätze gemacht. In Ilosvaylösung⁺) (29) wurde Acetylen bis zur Sättigung eingeleitet. Kupfer-Acetylid flockte in gut filtrierbarer, braun-roter Form aus. Da in der Literatur verschiedentlich Explosionen selbst von nassem Kupfer-Acetylid beschrieben wurden, wurde die Operation hinter einer Schutzscheibe vollzogen. Weil die Gegenwart von Luft eine Alterung des Kupfer-Acetylids zur Folge hat, ist, um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten, bis zur Oxidation mit Eisen-III-Perchlorat unter Schutzatmosphäre gearbeitet worden. Ich wählte Argon, das auch die russische Forschergruppe benutzte. Es wurde nun das Acetylid abgenutscht und mit destilliertem Wasser nachgespült und wieder abgenutscht. Ein Trocknen der Substanz wurde absichtlich vermieden, um keine Explosionen hervorzurufen. Auf das feuchte Kupfer-Acetylid wurde eineäquivalente Menge 10-prozentiger wässriger Lösung von Eisen-III-Perchlorat gegeben (Hersteller Fluka). Es war eine geringe Gasentwicklung zu verzeichnen. Das dunkelbraun-rote Acetylid setzte sich in schwarzen Kohlenstoff um. Zur Beseitigung von vorhandenen Kupferverbindungen wurde abwechselnd mehrmals mit konzentrierter Salzsäure und konzentriertem Ammoniak zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde mit destilliertem Wasser gewaschen und im Hochvakuum bei 400°C entgast. Nur so konnte das anwesende Ammonchlorid vollständig entfernt werden.

⁺) Iloswy-Lösung: in 50 ml wässriger Lösung sind 0,75g CuCl_2
 $3\text{H}_2\text{O}$, 1,5 g NH_4Cl , 3 ml 20 % wäss. NH_3 , 2,5 g HONH_3Cl enthalten.

Die Debye-Scherrer-Aufnahme zeigt einen relativ ungeordneten schwarzen Kohlenstoff, frei von Fremdreflexen.



"Carbyn"

1 h

$\text{CuK}\alpha$ /Ni-Filter



"Carbyn" mit Cu

1 h

$\text{Cu K}\alpha$ /Ni-Filter

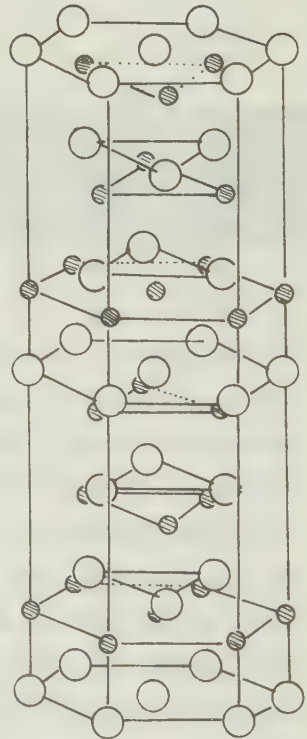
Erst nachdem ich absichtlich nicht alle Verunreinigungen auswusch, fand ich nach dem Erhitzen im Hochvakuum die Reflexe des metallischen Kupfers. Ein total verschmutztes Präparat zeigte erst eine ähnliche Vielfalt von Reflexen, wie von den russischen Autoren beschrieben wurde. Diese Reflexe waren natürlich schwer zuzuordnen.

Damit dürfte gezeigt sein, daß der hergestellte Kohlenstoff keine eigene Modifikation ist, sondern eher als stark verunreinigter, schwarzer Kohlenstoff zu bezeichnen ist.

Die Ausgangssubstanzen zur Herstellung
von Carbidkohlenstoffen

Siliciumcarbid

Unter den Carbiden besitzt Siliciumcarbid nach dem Calciumcarbid die größte technische Bedeutung (30). Siliciumcarbid, M.G. 40,0, wird wegen seiner Härte als Schleifmittel und wegen seiner Feuerbeständigkeit als feuerfestes Material verwendet. Auch seine elektrischen Eigenschaften werden in zunehmendem Maße ausgenützt. Bei normaler Temperatur ist die kubische β -Modifikation stabil. Sie hat technisch aber keine Bedeutung. Bei 1950 - 2200°C wandelt sie sich in die hexagonale, technisch wichtige α -Modifikation um. Die kubische Modifikation hat gelbe Eigenfarbe. Technisches Siliciumcarbid, das aus hexagonalen Polytypen (Schichtengitter mit statistischer Verteilung) besteht, ist in den Farben grün und blau bis schwarz im Handel. Siliciumcarbid ist ein Halbleiter. Je nach Verunreinigung gehört es entweder zum p- oder n-Typ. Dreiwertige Elemente als Verunreinigung (blau-schwarzes Siliciumcarbid) führen zum p-Typ, fünfwertige Elemente (grünes Siliciumcarbid zum n-Typ. Die Leitfähigkeit kann durch die



Kristallgitter des α -SiC

● Kohlenstoff

○ Silicium

Zeichnung Nr.: 8

Menge der Verunreinigung in einem Bereich von mehr als 7 Zehnerpotenzen variiert werden. Siliciumcarbid zu Schleifzwecken hat im allgemeinen etwa folgende Zusammensetzung:

98,0 SiC 0,3 Si 0,3 C 0,1 Al₂O₃ 0,2 Fe₂O₃ (%)

Hergestellt wird es entsprechend der Reaktionsgleichung



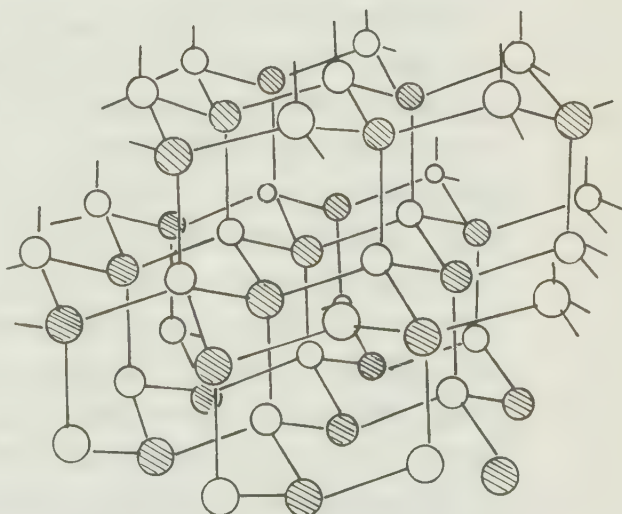
aus Quarzsand und schwefelarmem Koks im Widerstandsofen oder Lichtbogen bei 2500°C. Der Preis belief sich je nach Qualität auf DM 1,-- bis 8,--/kg (1964) (30).

Siliciumcarbid schmilzt bei Normaldruck nicht, sondern sublimiert und dissoziiert dabei. Das spezifische Gewicht beträgt 3,21 g/cm³. Auffallend ist seine grosse Härte: 9,5 - 9,75 nach Mohs. Wegen der großen Sprödigkeit läßt es sich trotzdem leicht mechanisch zerkleinern. Chemisch ist es außerordentlich beständig. Es

widersteht Säuren und Laugen, selbst Königswasser und rauchende Salpetersäure sowie Flußsäure können es nicht auflösen. Von schmelzendem Alkali wird es in Gegenwart von Oxidationsmitteln angegriffen. Gegen Luft ist es bis 1500°C beständig.

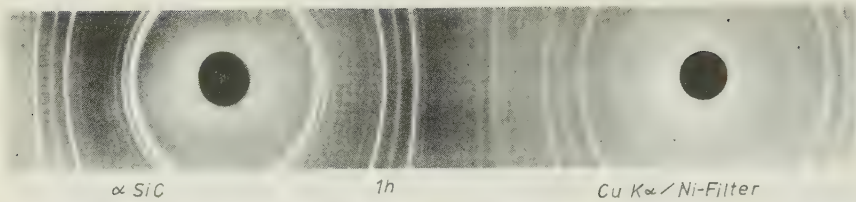
Oberhalb 800°C reagiert es mit Chlor

exotherm unter Bildung von Siliciumtetrachlorid und Kohlenstoff, über 1200°C entsteht Siliciumtetrachlorid und Tetrachlorkohlenstoff.



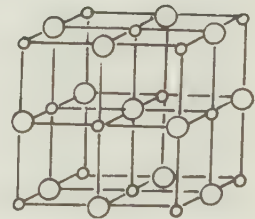
Kristallgitter des n-SiC (Spaltfläche 111)
 ○ Silicium ● Kohlenstoff

Zeichnung Nr.: 9



Niobcarbid

Niobcarbid (M.G. 104,92) hat ein kubisches NaCl(typ)-Gitter. Der Schmelzpunkt liegt bei 3500°C. Die Dichte D^{15} beträgt 7,8 g/cm³, es hat eine sehr große Härte von 9 (nach Mohs) und einen Kohlenstoffgehalt von 11,4 %. Hergestellt wird Niobcarbid aus Nioboxid und Ruß oder Holzkohle.



NaCl Gitter

Zeichnung Nr.: 10

Die Mischung wird bei 1500 - 1600°C unter Wasserstoff gesintert. Niobcarbid ist als leicht bräunliches Pulver mit stöchiometrischem Gehalt an gebundenem Kohlenstoff, aber möglichst keinem Graphit, und mit 0,05 % Eisen und 0,05 % Siliciumdioxid im Handel. Es wird vor allem als Zusatz zu W₂C-haltigem Geschoßkernguß verwandt. Es wird in wachsendem Maß zur Erzeugung von Sinterhartmetall höchster Zähigkeit und Wärmehärte gebraucht (30).

NbC

1h

Cu K α /Ni-Filter

Tantalcarbid

Tantalcarbid (M.G. 192,89) hat ein kubisches Gitter (NaCl-typ) (30), der Schmelzpunkt liegt bei 3880°C, die Dichte ist sehr groß: 14,5 g/cm³. Die Härte beträgt 9 - 10 nach Mohs. Tantalcarbid hat eine schwarz-grau-braune Farbe. Der Ta-Ta-Abstand beträgt 3,14 Å. Der Ta-C-Abstand 2,223 Å. Die Herstellung erfolgt analog der des Niobcarbids aus Tantsäure und Kohlenstoff im Ofen bei 1500 - 1600°C. Es läßt sich eine stöchiometrische Zusammensetzung erzielen. Verwendung findet Tantalcarbid in Hartmetallen und W₂C-haltigem Geschosßkernguß. Außer der TaC-Phase (δ) existieren noch eine

α -Phase TaC_{0 - 0,3} (kubisch raumzentriertes Tantalgitter), eine β -Phase Ta₂C (trigonaler C₆-Typ) und eine ζ -Phase Ta₃C₂, die nur oberhalb 1800°C beständig ist.

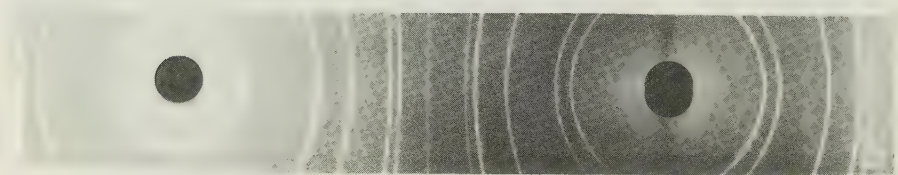
Oberhalb 670°C reagiert Tantalcarbidpulver mit Sauerstoff.

Wasserstoff reagiert auch bei hoher Temperatur nicht. Stickstoff bildet im Gemisch mit Wasserstoff ein Tantalnitrid.

Halogene greifen unterschiedlich stark an: Fluor reagiert heftig, Chlor reagiert oberhalb 200°C, Brom reagiert erst bei Rotglut, Jod reagiert nicht mit Tantalcarbid.

S, Se, Te, P, As, Sb reagieren bei 700°C nicht mit Tantalcarbid. Gegen Säuren ist Tantalcarbid ziemlich beständig. Es wird nicht von Salzsäure-Salpetersäuremischung und Schwefelsäure angegriffen, eine Mischung von Flußsäure und Salpetersäure löst

Tantalcarbid. 20 %ige NaOH und 30 %iges H_2O_2 lösen Tantalcarbid teilweise.



Ta C

1 h

Cu $K\alpha$ /Ni-Filter

Die Herstellung von Carbid-Kohlenstoffen

Die verwendeten Carbide

Die in dieser Arbeit beschriebenen Kohlenstoffe wurden aus folgenden drei Carbidproben hergestellt:

1.) Tac-Pulver, Hersteller H. Starke, Berlin

spez. Oberfläche $0,77 \text{ m}^2/\text{g}$,

Körnung: 325 mesh $\hat{=}$ $0,044 \text{ mm}$

2.) NbC-Pulver, Hersteller H. Starke, Berlin

spez. Oberfläche $0,85 \text{ m}^2/\text{g}$,

Körnung: 325 mesh $\hat{=}$ $0,044 \text{ mm}$

3.) SiC gekörnt, grün,

Hersteller Elektroschmelzwerk Kempten

spez. Oberfläche $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$, (geschätzt)

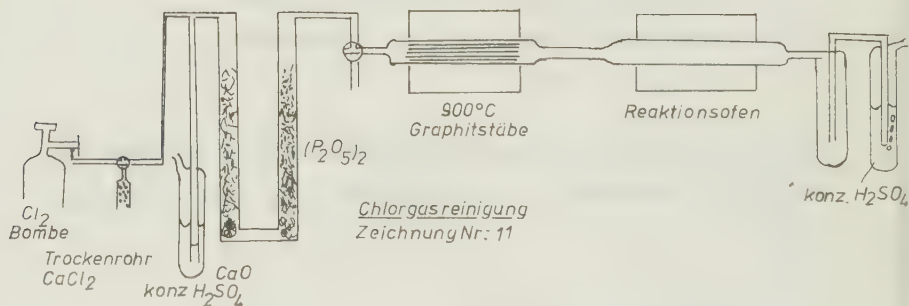
Körnung: $0,1 \text{ mm}$

Die drei Carbidproben und das unten erwähnte Chlorgas wurden dankenswerterweise von den Herstellern zur Verfügung gestellt.

Die Chlorgasreinigung

Das Chlorgas bezog ich in Bomben von der BASF. Laut Hersteller hat es eine Reinheit von 99 %. Trotzdem wurde es vor der eigentlichen Reaktion nochmals durch eine Reinigungsanlage geschickt. Es wurde durch eine mit konzentrierter Schwefel-

säure gefüllte Gaswaschflasche Vorkehrung getroffen, daß sich kein gefährlicher Überdruck aufbauen kann. - Da die entstehenden Chloride sehr voluminös sind, neigen sie dazu das Reaktionsrohr zu verstopfen und so das Chlorgas zu stauen. - Eventuell vorhandene Spuren von Chlorwasserstoff wurden mit Calciumoxid beseitigt, Wasser wurde durch Sikapent (auf Silikagel aufgezogenes Phosphorpentoxid) entfernt (59). Um Spuren von Sauerstoff zu beseitigen, wurde das Chlorgas über glühende Graphitstäbe (900°C) geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit des Chlorgases wurde an einer dem Reaktionsrohr nachgeschalteten Waschflasche (konzentrierte Schwefelsäure) mit Sicherheitsflasche kontrolliert.



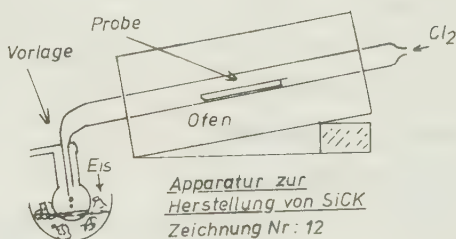
Die Herstellung von Siliciumcarbid-Kohlenstoff

Das Siliciumcarbid wurde in einem Quarzschiffchen in das Reaktionsrohr aus Quarz gebracht. Das Quarzrohr ist leicht gegen eine Destillationsvorlage hin geneigt. Die Schliffe sind mit Kel-F-Fett (Vertrieb: Roth), einer perhalogenierten Substanz, abgedichtet. Es wurde mit Chlorgas die Luft aus der Reaktions-

zone verdrängt, dann auf 900°C erhitzt. Der Reaktionsbeginn ist ab 500°C an dem der Reaktionszone entweichenden Nebel zu erkennen. Das Siliciumtetrachlorid kondensiert in der mit Eis gekühlten Vorlage zu einer klaren, leicht gelblichen Flüssigkeit. Die Temperatur wurde zwölf Stunden gehalten, dann wurde unter Chlorgas abgekühlt.

Zur Prüfung auf vollkommene Umsetzung wurde das Probenschiffchen in eine dichte Glaskapsel gebracht und gewogen. Aus der Carbideinwaage und dem resultierenden Kohlenstoff läßt sich der Gewichtsverlust errechnen. Es wird bei diesem Schnellverfahren nie der theoretische Gewichtsverlust beobachtet. Dies liegt an den großen Mengen adsorbierter Chloride und Chlorgas. In der Praxis läßt sich aber ein Annäherungswert erreichen, der eine erste Beurteilung erlaubt. Alle anderen analytischen Verfahren, die als Endkontrolle notwendig sind, erfordern ein Reinigen der Proben.

War der Gewichtsverlust genügend groß, so wurde das Quarzschiffchen mitsamt der Probe in eine Hochvakuum-Entgasungsanlage mit doppelten Kühl-



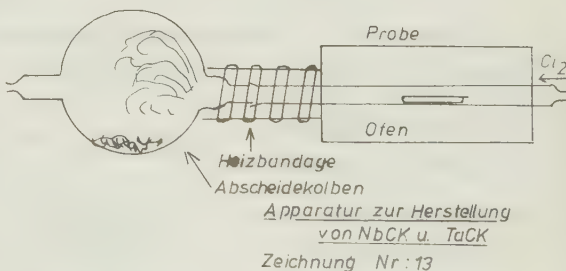
fallen (wegen der großen Mengen Chlorgas) gebracht. Die Entgasung erfolgte äußerst behutsam, um ein Verstauben zu vermeiden und danach möglichst einen erneuten Gewichtsverlust bestimmen zu können, der uns erst den theoretischen Wert der Umsetzung Carbid - Kohlenstoff liefern sollte. Die Probe wurde in der Hochvakuumanlage langsam mittels eines geregelten Rohrofens auf 250°C erhitzt. Bei diesem Vorgehen entweichen alles nicht

chemisch gebundene Chlor und fast alle verbliebenen Chloride.

Die Herstellung von Tantalcarbid- und Niobcarbid-Kohlenstoff

Die Darstellung der Kohlenstoffe aus Tantalcarbid und Niobcarbid ermöglicht zwar die Anwendung niedriger Temperaturen (500°C), apparativ ist die Reaktion aber schwerer zu beherrschen. Wie oben erwähnt, entstehen bei dieser Reaktion NbCl_5 und TaCl_5 , die bei 240°C bzw. 245°C zwar flüchtig sind, aber bei nächstbestener Gelegenheit sich als voluminöse Kristalle an der Wandung niederschlagen. Dies hat zur Folge, daß, träfe man keine Vorkehrungen, das Reaktionsrohr binnen 15 Minuten verstopft wäre und sich ein gefährlicher Überdruck aufbaute. Ich konstruierte aus diesem Anlaß folgende Apparatur:

Das Chlorgas tritt erst kurz vor der heißen Reaktionszone in das weite (2,8 cm) Reaktionsrohr ein. Die hohe Strömungsgeschwindigkeit in dem dünnen Zu-



leitungsteil verhindert ein Zurückwandern der Chloride. Direkt nach der heißen Zone ist das Reaktionsrohr von einer auf 250°C geheizten Heizbandage, die zum Schutz gegen Korrosion auf ein Quarzrohr gewickelt ist, umgeben. Unter diesem geheizten Quarzrohr befindet sich die Verbindung zwischen dem Reaktionsrohr (Quarz) und dem Sublimationsrohr (Duran). Die Verbindung ist mit einer Teflonmanschette abgedichtet. Das Abscheidegefäß besteht aus einem Vierliterkolben, der auf den beiden gegenüberliegenden Seiten je einen Rohransatz hat. In diesem großen Volumen verlangsamt sich die Strömung des Reaktionsgases dermaßen, daß sich die Metall-Chloride an den kühlen Wänden

abscheiden und zu Boden sinken. Der abführende Rohrstutzen leitet das Chlorgas durch zwei Waschflaschen zum Abzug. Die Anlage ist so konzipiert, daß ein Serienbetrieb gefahren werden kann. Es ist nicht jedesmal das Ausräumen der Chloride nötig, das Abscheidegefäß hat ja genügend Fassungsvermögen. Die Vollständigkeit der Umsetzung wurde wie bei dem Siliciumcarbid-Kohlenstoff kontrolliert. Anschließend wurden die Proben bei 250°C im Hochvakuum entgast.

Reinigung der Carbidkohlenstoffe, Analysen und Eigenschaften

Die Reinigung

Schanz (38) und Förster (37) reinigten ihre Carbid-Kohlenstoffe durch mehrmaliges Kochen mit konzentrierter Salzsäure, Abrauchen mit wäßriger Flußsäure und anschließendem Entgasen. Ich schlug erst denselben Weg ein und versuchte auch wie Förster eine Extraktion mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Diese Verfahren haben allerdings wegen der feinporigen Struktur des Kohlenstoffs nur bedingten Erfolg. Die folgenden Analysen zeigten sehr bald die Grenzen dieser Reinigungsmethoden.

Die Chloridbestimmung

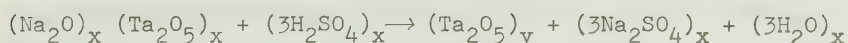
Der Chloridgehalt wurde nach Wurtzschmitt bestimmt (60) : In einem kleinen, verschließbaren Nickelgefäß (Bombe) wurde der Kohlenstoff (etwa 100 mg) mit Diäthylenglykoldimethyläther (8 Tropfen, p.a.Merck) und Natriumperoxid (3,0 g, p.a.Merck) überschichtet. Die gut verschlossene Bombe wurde in einem Schutzofen mit einem Mikrobrenner erhitzt. Einige Sekunden später ist der Beginn der Reaktion an einem leisen Knacken und Prasseln festzustellen. Es wird etwa eine Minute weiter erhitzt und dann die Bombe im Schutzgehäuse abkühlen lassen. Der Inhalt wird mit Wasser ausgespült. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Substanzen auch gut miteinander reagiert haben. Die alkalische Reaktionslösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und in einem Maßkolben auf 250 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Es wurden jeweils Proben von 50 ml mit $n/10 \text{ AgNO}_3$ potentiometrisch titriert. Ich benutzte eine Hg_2SO_4 und eine Ag-Elektrode. Jede Bestimmung wurde zweimal wiederholt und der Mittelwert errechnet.

Der Aschegehalt

Zur Bestimmung des Metallgehaltes (aus Carbid und Chlorid) wurde ein kleiner Teil der hergestellten Kohlenstoffproben verascht. Es wurden etwa 100 mg Kohlenstoff in einen vorher ausgeglühten Porzellantiegel eingewogen. Die beschickten Tiegel wurden in einem Simon-Müller-Ofen bei guter Luftzufuhr langsam auf 600 bis 800°C erhitzt. Es wurde bis zum vollständigen Abbrand gewartet. Die Tiegel wurden aus dem Ofen genommen und in einem Exsiccator über P_2O_5 zum Erkalten gebracht und zurückgewogen. Dieses Verfahren schien mir anfangs sehr geeignet zur Bestimmung der Reinheit der hergestellten Kohlenstoffe, bis ich bemerkte, daß den Proben offensichtlich ein sublimierbarer Stoff entweicht, der so der Bestimmung entgeht. Es handelt sich hierbei um das in den Poren eingeschlossene Chlorid, das erst beim Öffnen der Poren entweicht. Dies erklärt auch die Diskrepanz zwischen den Chlorid- und den Aschewerten der Proben. Sicher ist aber auch mit direkt an Kohlenstoff gebundenem Chlor zu rechnen. Um hier eine Aussage treffen zu können, mußte ich einen anderen Weg einschlagen: die Schwermetallbestimmung.

Die Schwermetallbestimmung

Aus den obenerwähnten Gründen hielt ich es für nötig, den Metallgehalt des Kohlenstoffs durch NaBOxidation zu bestimmen. Ich ging dabei von den nach Wurtzschmitt (60) aufgeschlossenen alkalischen Probelösungen aus. In diesen liegen das Tantal und Niob in Form der Tantalate und Niobate vor. K. Swoboda und R. Horny (61) beschrieben ein Verfahren, diese Lösung zur Bestimmung heranzuziehen.



Die alkalische Lösung wurde auf 200 ml verdünnt und nach dem

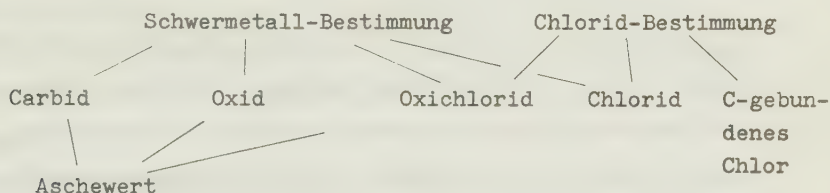
Zufügen von 10 ml 20 % wäss. NH_3 mit Schwefelsäure neutralisiert (der NH_3 -Zusatz ist nötig, um das Ni^{2+} komplex in Lösung zu halten, um so Fehler zu vermeiden). Die Lösung wird drei Minuten aufgeköcht, bis sich die Tantalsäure oder Niobsäure grobflockig ausscheidet. Ich ließ dann 30 Minuten bei 95°C stehen, filtrierte und wusch mit heißem, ammoniakalischem, ammonnitrat haltigem Wasser. Der Niederschlag wurde verascht und bei 1000°C zu Ta_2O_5 bzw. Nb_2O_5 im Simon-Müller-Ofen geglüht.

Tabelle (Probenbezeichnung s.S.)

Kohle	Asche	Schwermetall	Chloridgehalt
	(% Metall)	(% Metall)	mg/g
SiCK 750 HV <i>gek</i>	0,4 %	-	2,64
SiCK 750 HV, H_2 <i>gek</i>	0,2 %	-	1,53
TaCK 500	2,02	7,18	13,05
TaCK 780	0,989	4,3	1,57
TaCK 900	1,03	3,1	2,55
TaCK 1000	1,16	4,2	1,05
TaCK 1100	0,0484	2,76	0,504
TaCK 1500S	0,040	0,79	0,35
TaCK 1600S	0,034	0,83	0,41
TaCK 1700S	0,035	0,815	0,25
TaCK 1900S	0,030	0,75	0,20
NbCK 1500S	0,083	1,73	0,33
NbCK 1600S	0,065	1,80	0,40
NbCK 1700S	0,058	1,61	0,25

Diese Methode gibt den nötigen Aufschluß über den Gesamtgehalt an Fremdstoffen (Oxide, Oxichloride, Chloride und Carbide). Wir können somit unterscheiden zwischen dem Chloridwert, der uns Auskunft über das Gesamt-Chlor gibt (C-gebundenes Chlor

und Metallchloride), dem Aschewert, der uns über verbliebenes Carbid informiert und dem Schwermetallwert, der den Gesamtmetallgehalt angibt.

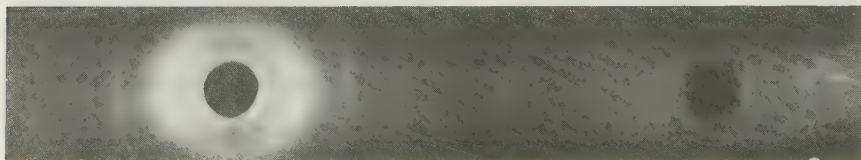


Probleme durch Reinigung und Carbidbildung

Eine zusätzliche grobe Kontrolle zu den obenerwähnten analytischen Methoden boten die Debye-Scherrer-Aufnahmen. Es können hiermit allerdings nur die Carbide erfaßt werden und die auch nur dann, wenn sie mehr als etwa 5 % ausmachen. Die in engen Poren adsorbierten Chloride sind röntgenamorph, sodaß die Röntgenaufnahmen nur Auskunft über die Vollständigkeit der Carbidumsetzung, nicht aber über die Reinheit der Kohlenstoffe geben. Da ich zu Beginn meiner Arbeit auch nicht sofort das anwesende Metallchlorid bemerkte, der Aschegehalt und die Röntgenaufnahmen wiesen diesen Tatbestand ja nicht aus, glaubte ich stets, reinen Kohlenstoff hergestellt zu haben. Dies wirkte sich beim anschließenden Graphitieren negativ aus. So mißrieten mir anfangs Kohlenstoffe, die ich über 1300°C graphitieren wollte. Bei dieser Temperatur tritt im Inneren der Poren bereits eine Rückbildung der Carbide ein. So zeigte eine Probe, die vorher anhand der Debye-Scherrer-Aufnahme als rein bezeichnet wurde, nach dem Glühen auf 1350°C eindeutig Carbidreflexe. Um die Carbidbildung beim Glühen der Kohlenstoffe zu vermeiden, wurden die Proben, die ich über 1100°C tempern wollte, statt der Naßreinigung einem Erhitzen auf 750°C im Vakuum unterworfen. Ich konnte so die Chloride fast sämtlich beseitigen (siehe Tabelle).

- 1) SiCK $\longrightarrow$ FeCl₃
- 2) TaCK $\longrightarrow$ TaCl₅
- 3) NbCK $\longrightarrow$ NbCl₅

Die Chloride 2 und 3 konnten mit Hilfe von Debye-Scherrer-Aufnahmen identifiziert werden. Das Eisen-III-Chlorid konnte anhand der Berliner-Blau-Reaktion und dem Chloridnachweis erkannt werden. Die so getemperten Proben zeigten gegenüber den Ausgangsproben leicht verstärkte Röntgenreflexe, was auf eine geringfügige Umstrukturierung zurückzuführen ist. Dies stört aber beim weiteren Graphitieren nicht. Die niedrig zu tempernden Kohlenstoffe wurden nicht vorgetempert, sondern nur naß gereinigt (analog Förster u. Schanz: mehrmaliges Kochen - 24 Std. - mit konzentrierter HCl u. konzentriertem NH₃ sowie anschließendem Abrauchen mit H₂F₂)



TaCK mit Carbidreflexen

1h

Cu K α /Ni-Filter

Eigenschaften der ungetemperten Kohlenstoffe

Die so hergestellten Kohlenstoffe wurden durch Debye-Scherrer-Aufnahmen charakterisiert. Es zeigte sich dabei, wie schon von Mohun (24,36) und Förster (37) beschrieben, daß ein sehr un-

geordneter, "schwarzer" Kohlenstoff entstanden war. Die (002)-Reflexe sind vorhanden, doch sehr stark verbreitert. (Nähere Erklärung siehe Kapitel Röntgenuntersuchung.) Die (10)-Reflexe sind bei den nicht vorgeglühten Proben wegen des starken Untergrunds kaum mehr zu erkennen. Die bei 750°C im Hochvakuum geglühten Kohlenstoffe zeigten aber schon sehr schwache (10)-Reflexe.

Das starke Adsorptionsvermögen der Proben zeigte sich, wie zu erwarten war, auch recht bald: Frisch entgaste Proben wurden in Reagenzgläsern mit Gummistopfen verschlossen. Beim Öffnen eines solchen Glases kommt es leicht zum Verstäuben des Kohlenstoffs. Die Proben haben die Luft im Gefäß adsorbiert und einen Unterdruck erzeugt. Die beim Öffnen eindringende Luft wirbelt die feinteiligen Proben auf. Dies kann derart stürmisch geschehen, daß eine Mitarbeiterin, nach Öffnen eines solchen Probengefäßes, von oben bis unten schwarz von Kohlenstoff war und von nun an nur noch von der "explosiven Kohle" sprach. Nachteilig machte sich die feine Porenstruktur schon beim Reinigungsprozess bemerkbar, siehe oben. Ähnlich nachteilig wirkt sich diese Eigenschaft bei der Desorption von organischen Dämpfen aus. Es tritt sehr bald auch hier Verstäuben der Proben ein und verhindert so die weitere Messung. Das Verstäuben ist nicht zu bemerken beim vorsichtigen Abpumpen von permanenten Gasen bei Raumtemperatur. Bei -196°C führt Stickstoff aber schon zum Verstäuben. Wichtig zur Vermeidung von Einwaagfehlern ist es auch, die Proben vor dem Einwiegen zu entgasen, da die adsorbierten Gase wie Luft, Kohlendioxid und Wasserdampf einen bedeutenden Betrag ausmachen. Die elektronenmikroskopischen Bilder geben uns einen Eindruck von der Pseudomorphose (s. Mohun und Förster) (36,37). Hoch auflösende Elektronenmikroskop-Aufnahmen zeigen die stark gestörte,

kaum mehr als Schichten zu bezeichnende Kohlenstoffordnung. Die auf Seite 63 näher besprochenen Aufnahmen bringen uns das noch stärker vor Augen. Die weiter unten angestellten quantitativen Auswertungen der Röntgenaufnahmen werden uns diesen Eindruck noch bestätigen.

Das Graphitierungsverhalten

Wie kann der Carbidkohlenstoff in seinen Eigenschaften verändert werden? Dies ist prinzipiell auf zwei Wegen möglich.

1.) Durch Graphitieren (Tempern)

2.) Durch Aktivieren

Ganz allgemein kann man für die Bedingungen zum guten Graphitieren folgende Regel aufstellen: Vorausgesetzt ist, daß aromatische Schichten vorgegeben sind. Beim Erhitzen soll ein flüssiger Zustand (Mesophase, ähnlich den flüssigen Kristallen) bei 400 - 600°C durchlaufen werden (63,64), da dadurch die Möglichkeit zur besseren Verschiebung und Orientierung der Schichten gegeneinander und zum späteren guten Kristallwachstum gegeben wird. Außerdem soll schon im festen Zustand des Ausgangsmaterials eine gewisse Vorordnung der aromatischen Schichten gegeben sein. Wenn die Schichten gegeneinander quer liegen und sogar noch quer vernetzt sind, kann nur eine schlechte Graphitierung erreicht werden.

Im allgemeinen wächst bis 1000°C der Durchmesser (L_a) der Schichtpakete ständig an, nicht aber die Höhe (L_c). Beim Weitererhitzen von 1700°C, bei manchen Substanzen schon von 1300°C an, erfolgt das weitere Wachstum durch Aufzehren anderer kleiner Schichtpakete. Diese wachsen nun auch in der (001)-Richtung (65). Unterschiedliche Kohlenstoffe wachsen nicht im gleichen Maß. U. Hofmann u. Mit. (66) stellten bei Retortengraphit und Koksen zwischen 1700° und 3000°C ein kontinuierliches Wachstum der Kristallite fest, das bis zum Graphit führen kann. Dagegen wuchsen bei Aktivkohlen im wesentlichen nur die einzelnen Kristallite eines Körnchens zusammen. Auch bei 3000°C entstand kein perfektes Graphitgitter.

Heck (62) temperte Aktivkohle (Eponit BEN, Degussa) bei verschiedenen Temperaturen und bestimmte jeweils die spezifische Oberfläche (nach B.E.T.) der Proben. Er konnte eine charakteristische Abnahme der Oberfläche in Abhängigkeit von der Glüh-temperatur verzeichnen.

Förster (37) unternahm ein Tempern von SiCK. Auch hier wurde eine starke Abnahme der spezifischen Oberfläche im Bereich von 1200° - 1400°C beschrieben. Die Abnahme der spezifischen Oberfläche setzt hier eigenartigerweise wesentlich abrupter ein. Die aus den Röntgenaufnahmen bestimmten Änderungen der L_a - und L_c -Werde, die ein Maß für die Schichtpakete der unterschiedlich graphitierten Kohlenstoffe sind, passen auch nicht dazu. Ich fand die von Förster graphitierten Proben vor und konnte sie noch einmal messen. Jetzt fielen die Oberflächen größer aus:

SiCK 1280 : $1237 \text{ m}^2/\text{g}$

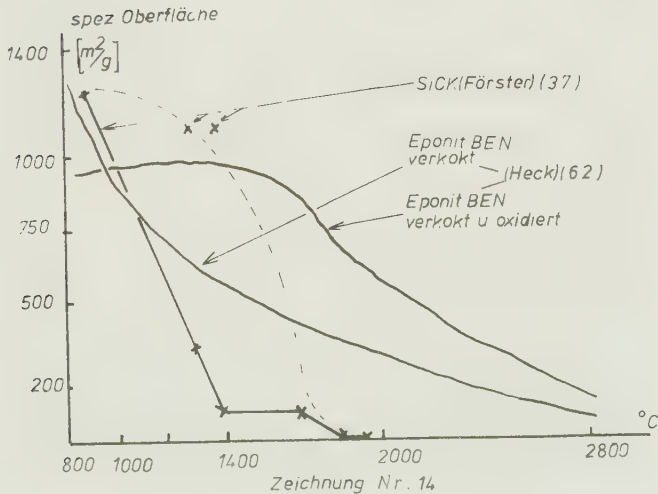
SiCK 1400 : $1285 \text{ m}^2/\text{g}$

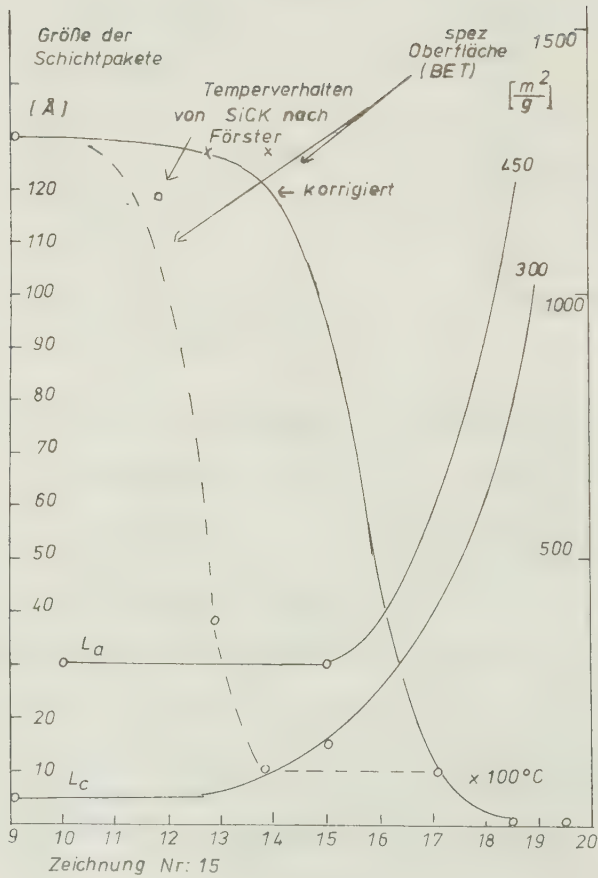
Es ergibt sich damit eine allmählichere Abnahme der Oberfläche im Bereich von 1400° bis 1700°C . Die spezifische Oberfläche strebt schließlich, bei höherem Tempern, einem Grenzwert zu, der ähnlich dem des Ausgangscarbides ist. Dies ist ein weiterer Hinweis auf Pseudomorphose! Somit ist auch die Übereinstimmung mit der Änderung der L_a - und L_c -Werte gegeben. Es wird schließlich beim Tempern über 2000°C die Ordnung des Graphits erreicht (Ausbildung dreidimensionaler Reflexe anstelle der zweidimensionalen Kreuzgitterreflexe.

Der aus den Carbiden hergestellte Kohlenstoff zeigt auf hoch auflösenden elektronenmikroskopischen Bildern, daß die entstandenen Sechseck-Schichten noch äußerst ungeordnet und sehr klein sind. Die Anordnung der Schichten scheint, obwohl kein flüssiger Zustand (Mesophase) durchschritten wird, eine genügende Vororientierung zum anschließenden Tempern zu sein. Es ist einleuchtend, daß bei dieser Prozedur sich die Porenstruktur auch entsprechend ändern muß.

Temperversuche an SiCK (Förster)

Temperatur	spez. Oberfläche (BET)
1180°C	1187 m ² /g
1280°C	374 m ² /g
1380°C	102 m ² /g
1700°C	100 m ² /g
1850°C	3,3 m ² /g
1950°C	2 m ² /g





Temperversuche an Eponit BEN (verkokt) (Heck) (62)

Temperatur	spez. Oberfläche (BET)
Ep. unbehandelt	1463 m ² /g
Verk. 900°C	1081 m ² /g
" 1100°C	784 m ² /g
" 1400°C	545 m ² /g
" 1700°C	380 m ² /g
" 2000°C	264 m ² /g
" 2700°C	56 m ² /g

Temperversuche an Eponit BEN (verkokt u. oxidiert mit
(Heck) (62) (NH₄)₂S₂O₈)

Temperatur	spez. Oberfläche
900°C	934 m ² /g
1100°C	1009 m ² /g
1400°C	984 m ² /g
1700°C	850 m ² /g
2000°C	503 m ² /g
2700°C	136 m ² /g

Das Aktivieren

Eine gegenteilige Wirkung zu dem oben beschriebenen Graphitieren läßt sich durch Aktivieren hervorrufen. Durch Oxidation tritt eine Aufweitung von Poren und Fehlstellen ein, sodaß nun Kapillarkondensation erfolgt. Eine Aktivierung wird erreicht durch Behandeln von Kohlenstoffen mit konzentrierter Salpetersäure bei Raumtemperatur oder mit Sauerstoff bzw. Wasserdampf bei einigen hundert Grad Celsius. Für den Erfolg der Aktivierung ist die Vorbehandlung von weitreichender Bedeutung (67). Kohlenstoff wird umso leichter angegriffen, je stärker gestört die Schichten sind. Der Angriff erfolgt nur am Rande der Schichten und an Störstellen, z.B. Löchern oder Knicken in der Schicht.

Bei höheren Temperaturen oder steigender Vorerhitzungsdauer nimmt die Bereitschaft zur Oxidation wieder ab, da die Störstellen ausheilen. Kohlenstoffe, deren freie Valenzen durch Wasserstoff abgesättigt sind, zeigen sich bei niedriger Temperatur $T < 200^{\circ}\text{C}$ als relativ resistent gegen Oxidation. Die Aktivierung wird technisch sehr häufig angewandt (67).

Für die von mir zu untersuchenden Molekularsiebeeffekte würde sich eine Aktivierung aber störend auswirken. Der Trenneffekt ginge durch eine Aufweitung der Poren verloren. Deshalb ist beim Glühen dieser Proben peinlichst darauf zu achten, daß keine oxidierenden Medien zugegen sind. Auch Stickstoff wirkt bei Temperaturen über 1300° - 1500°C wegen der Dicyanbildung als Aktivator. Bei hohen Temperaturen lassen sich eigentlich nur Kohlenmonoxid und Edelgase als Schutzgas für Kohlenstoff verwenden.

Verschiedene im Vergleich zum theoretischen Wert (siehe oben) zu groß geratene Porenvolumen lassen sich sicher durch partielle Oxidation erklären. So dürfen die von Renner (68) hergestellten Proben NbCK 1145, NbCK 1310, NbCK 1350 eine solche Aktivierung erfahren haben.

Nachbehandlung der Präparate

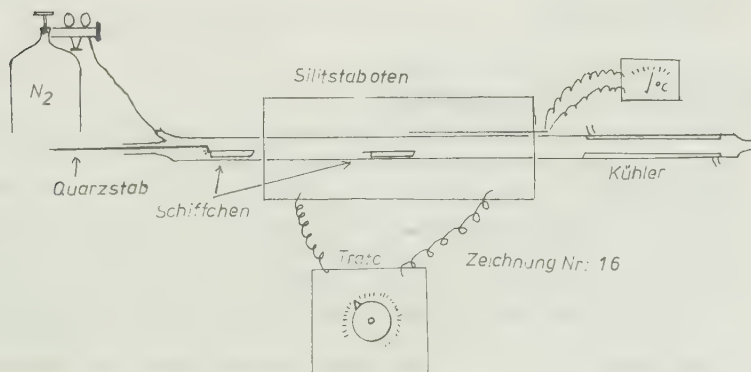
Die Dehalogenierung

Von der eigentlichen Aktivierung durch Oxidation ist eine Dehalogenierung von halogenhaltigen Kohlenstoffen (z.B. Polyvinylidenchlorid-Kohlenstoff) zu unterscheiden. Kaiser (18,69) beschrieb, daß er durch thermische Behandlung mit Wasserstoff, Methanol oder Wasserdampf aus seinem Polyvinylidenchlorid-Kohlenstoff das Halogen bis auf 20 ppm entfernen konnte. Für die Anwendung in der Gaschromatographie schien mir das Verfahren recht geeignet, da dann polare Substanzen weniger fest an dem Kohlenstoff adsorbiert werden und keine Schleppenbildung eintritt. Ich behandelte deshalb einen gekörnten Siliciumcarbid-Kohlenstoff bei 800°C mit Wasserstoff.

Das Tempern im Silitstabofen

Das Tempern führte ich auf drei verschiedenen Wegen durch.

- 1.) Die niedrig getemperten Proben (bis 1100°C) erfuhren ihre Behandlung in einem Silitstabofen unter Stickstoff als Schutzgas. Da die Aufheizzeit des Ofens zu lange im Vergleich zu der gewünschten Temperzeit von 2 Stunden war, wurde der Ofen erst auf die jeweilige Endtemperatur auf-



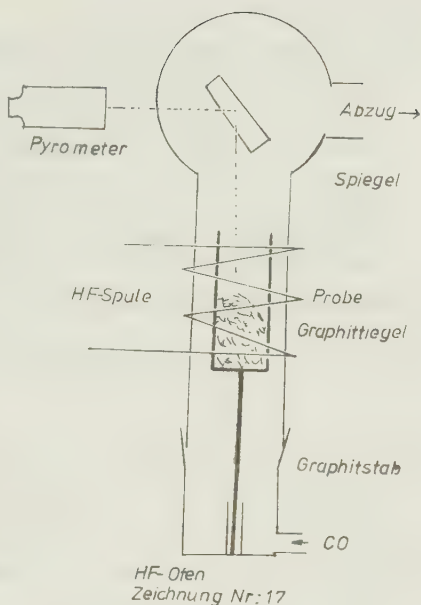
geheizt. Die Proben wurden dann erst in die kühle Spülzone außerhalb des Ofens gebracht. Hier verblieben sie für eine Viertelstunde um den Sauerstoff zu verdrängen. Dann wurden sie vorsichtig mittels eines Quarzstabes in die heiße Zone des Ofens gebracht. Nach zwei Stunden wurden sie wieder in die Spülzone gezogen und durch den darüber wegstreichenden Stickstoff abgekühlt. Dann erst wurden die Proben dem Temperrohr aus Quarz entnommen. Auf der Seite der Spülzone war die Führung für den Quarzstab und die Stickstoffzuleitung angebracht. Durch einen ständigen, geringen Überdruck im System wurde das Eindringen von Sauerstoff durch die Quarzstabführung vermieden. Der anderen Seite des Quarzrohres war ein Kühler angeschlossen, der den heißen Stickstoff erst abkühlte, bevor er mit dem ableitenden Schlauch in Berührung kam.

Die nicht vorgetemperten Kohlenstoffe gaben beim Aufheizen große Wolken von Chloriden ab, die sich in dem kühlen, hinteren Teil der Apparatur niederschlugen. Die höher zu tempernden Proben ließen sich so leider nicht herstellen. Einmal reagiert das Metallchlorid mit dem Kohlenstoff zu Carbid, zum andern greift Stickstoff den Kohlenstoff unter Dicyanbildung an.

Das Tempern im Hochfrequenzofen

- 2.) Ich versuchte auch ein höheres Tempern mittels eines Hochfrequenzgenerators (Eliphac). Hier traf ich aber auf verschiedene Schwierigkeiten. Wie schon beschrieben, enthielt der rohe Kohlenstoff gewisse Mengen Chlorid. Diese wurden, da sie bei den gewünschten Temperaturen eine Carbidbildung veranlassen würden, in der oben beschriebenen Weise entfernt. Es wurde weiterhin schon erwähnt, daß Stickstoff

bei Temperaturen über 1300°
- 1500°C Dicyan bildet. Als
Schutzgase bieten sich fer-
ner Edelgase wie Helium,
Argon an. Das niedrige Ioni-
sierungspotential dieser
Edelgase verbietet aber ihre
Anwendung im Hochfrequenz-
generator, es würde sonst
eine Plasmaflamme gezündet
werden. So blieb mir nur der
Ausweg, das hochgiftige Koh-
lenmonoxid zu benutzen. Dies
erforderte aber gute Abdich-
tung des Reaktionsortes.



Eine weitere Schwierigkeit bietet die Temperaturmessung:
Bei niedrigen Temperaturen gelang es mir mittels Thermoele-
ment eine Messung durchzuführen, doch ist hier immer mit
der Gefahr der Kopplung mit dem Schwingkreis zu rechnen,
was zu einer Zerstörung der Meßvorrichtung führen würde.
Bei hohen Temperaturen ist auch mit der Gefahr der Reaktion
der Edelmetalle des Thermoelements mit dem Kohlenstoff zu
rechnen. Es bleibt nur noch die Möglichkeit die Temperatur
pyrometrisch zu messen. Die Quarzrohrwandung des Reaktions-
rohres wird bei dieser Temperatur zum schwarzen Silicium-
monoxid reduziert, sodaß die Temperatur bald niedriger ge-
messen wird als sie tatsächlich ist. Ich half mir mit einer
Spiegelloptik, die ich im kühlen Teil des Rohres unter-
brachte.

Das Tempern bei Firma Sigri

- 3.) Ein anderer Teil meiner Proben wurde dankenswerterweise im Laboratorium der Firma Sigri, Meitingen, getempert. Es handelt sich hier durchwegs um im Vakuum vorgetemperte Proben. Als Schutzgas wurde dort mit Titan gegettertes Argon benutzt. Das Tempern dauerte eine Stunde.

Die Probenbezeichnung

An und für sich ist die einzige korrekte Bezeichnung meiner Proben Siliciumcarbid-Kohlenstoff, Tantalcarbid-Kohlenstoff und Niobcarbid-Kohlenstoff. Um die Bezeichnung übersichtlich und kurz zu gestalten, werde ich aber fortan die Proben mit Abkürzungen bezeichnen. So wird der Siliciumcarbid-Kohlenstoff künftig SiCK, der Tantalcarbid-Kohlenstoff TaCK und der Niobcarbid-Kohlenstoff NbCK heißen. Wurden die Proben thermisch nachbehandelt, so wird die Erhitzungstemperatur im Anschluß an diese Bezeichnung genannt:

Z.B. TaCK gegläht bei 1100°C heißt TaCK 1100.

Da ein Teil der Proben bei der Firma Sigri unter anderen Bedingungen als bei mir getempert wurde, sind diese Proben mit einem S am Schluß gekennzeichnet (z.B. TaCK 1500 S). Die niedrig geglähten Kohlenstoffe wurden, wie schon erwähnt, naß gereinigt und erfuhren keine Vorbehandlung bei 750°C . Die hoch getemperten Proben wurden vorteilhafterweise durch Entgasen bei 750°C im Hochvakuum gereinigt. Diese Proben sind durch ein HV im Anschluss an die Probenbezeichnung gekennzeichnet (z.B. SiCK 1000 HV). Die oben erwähnten, bei Firma Sigri geglähten Kohlenstoffe haben alle eine solche Behandlung erfahren.

Die Proben, die später gaschromatographisch untersucht wurden, sind aus technischen Gründen von gröberer Körnung. Sie sind durch den Zusatz "gek." gekennzeichnet. Eine dieser Proben wurde mit Wasserstoff bei 800°C nachbehandelt. Sie trägt den Zusatz " H_2 ".

Es wurden folgende Proben untersucht:

Naßgereinigt	HV gereinigt	HV gereinigt
Silitstabgetempert	Sigri getempert	Sigri getempert
TaCK 500	TaCK 1500S	NbCK 1500S
TaCK 780	TaCK 1600S	NbCK 1600S
TaCK 900	TaCK 1700S	NbCK 1700S
TaCK 1000	TaCK 1900S	
TaCK 1100	TaCK 2800S	

HV gereinigt,

HV gereinigt

HF getempert

TaCK 1450HV

SiCK 750 HV gek

TaCK 1550HV

SiCK 750 HV, H₂ gek

TaCK 1650HV

Als Vergleichssubstanz wurde ein Molekularsiebkohlenstoff aus Polyvinylidenchlorid verwandt. (Vertrieb: W. Seifert KG, Düsseldorf) Sie trägt die Bezeichnung CMS. Ein Molekularsiebkohlenstoff aus Frankreich ist mit MHF bezeichnet. Ein entsprechendes Produkt aus den Vereinigten Staaten ist hier mit MKV benannt. Die beiden letzten Proben wurden ohne Angabe über die Darstellung oder Reinigung sowie den Hersteller von dritter Seite zur Verfügung gestellt. Sie wurden lediglich vergleichshalber untersucht.

Röntgenuntersuchung von getemperten Kohlenstoffen

Die Debye-Scherrer-Aufnahmen

Zur näheren strukturellen Untersuchung der Carbidkohlenstoffe wurden Röntgenbeugungsaufnahmen nach Debye-Scherrer angefertigt. Ich verwendete CuK_{α} -Strahlung mit einer mittleren Wellenlänge von $1,5419 \text{ \AA}$. Die K_{β} Strahlung wurde durch eine Nickelfolie absorbiert. Der Durchmesser der Röntgenkammer war $57,54 \text{ mm}$, was unter Berücksichtigung der Filmdicke zu einem wirksamen Kammerdurchmesser von ungefähr $57,3 \text{ mm}$ entsprechend $\frac{180}{\pi}$ führt. Der Abstand zwischen zwei einander entsprechenden Interferenzen (in mm gemessen) entsprach also dem doppelten Glanzwinkel $\varnothing$ in Grad. Aus der Bragg'schen Gleichung

$$n \lambda = 2 d \cdot \sin \varnothing$$

$$n = \text{Zahl der Ordnung}$$

$$\lambda = \text{Wellenlänge}$$

$$d = \text{Netzebenenabstand}$$

erhalten wir so Auskunft über den Netzebenenabstand.

Das hexagonale Graphitgitter

Den so bestimmten Netzebenenabständen kann man bei bekannter Symmetrie Miller'sche Indices zuordnen, die uns über die Beugungsrichtung im Kristall Auskunft geben. Auf Grund der Struktur des Graphits sind dabei nur ganz bestimmte Kombinationen möglich.

$$d_{(hkl)} = \frac{a_0}{\sqrt{4/3 (h^2 + hk + k^2) + (a_0/c_0)^2 l^2}}$$

Bei turbostratischen Kohlenstoffen läßt sich diese Feinstruktur nicht mehr beobachten. Die (101) -Reflexe verschmelzen zu einem Kreuzgitterreflex (10) ; das gleiche passiert mit (111) und ergibt (11) . Bei noch stärker gestörten Kohlenstoffen werden selbst diese Reflexe immer breiter und werden kaum

beobachtbar. - Zur Erzeugung eines annähernd scharfen dreidimensionalen Reflexes muß der einfallende Strahl ungefähr hundert Gitterebenen durchdringen (55). Da man auf Grund der Zuordnung zwischen (001) und (hk0)-Reflexen unterscheiden kann, - die (001)-Reflexe geben ein Maß für die Ordnung in der z-Achse, die (hk0)-Reflexe geben Auskunft über die Basisflächen (x-y Ebene) des Graphits - haben wir so eine gute Möglichkeit uns ein Bild über die Vorgänge beim Graphitieren zu machen. Zum quantitativen Auswerten dieses Geschehens fehlt uns allerdings noch die Scherrer-Gleichung (57,56,13):

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \Theta}$$

K = Konstante
 λ = Wellenlänge
 β = Halbwertsbreite des Peaks
 Θ = Glanzwinkel

K ist eine Konstante, deren Größe von folgenden Faktoren abhängt (13 56):

- 1.) der Kristallitgröße
- 2.) den Indices (hkl) der beugenden Ebene
- 3.) der Herkunft von β (ob halbmaximale Breite oder integrale Breite)
- 4.) der besonderen Definition von L, der Kristallgröße.

Es wurden von verschiedener Seite Untersuchungen über die Größe von K unternommen. Warren (13) zeigte, daß für Kreuzgitterreflexe des Kohlenstoffs $K = 1,84$ der theoretische Wert ist. Für die (001) Werte wurde von Ruston (57) 1 verwandt (der exakte Wert ist 0,94). Mit ihrer Hilfe können wir jetzt aus den Röntgendifraktogrammen die mittlere Höhe L_c und den mittleren Durchmesser L_a der kohärent streuenden Bereiche bestimmen. Wir würden sicher einen Fehler begehen, wenn wir bei dieser Überlegung die endlichen Präparatedurchmesser nicht berücksichtigten (56):

$$\beta = B - \frac{b^2}{B} \quad b = \frac{\pi r}{R} \cos \Theta$$

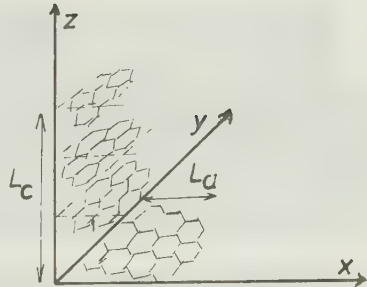
B = Halbwertsbreite im Bogenmaß

r = Radius des Präparates

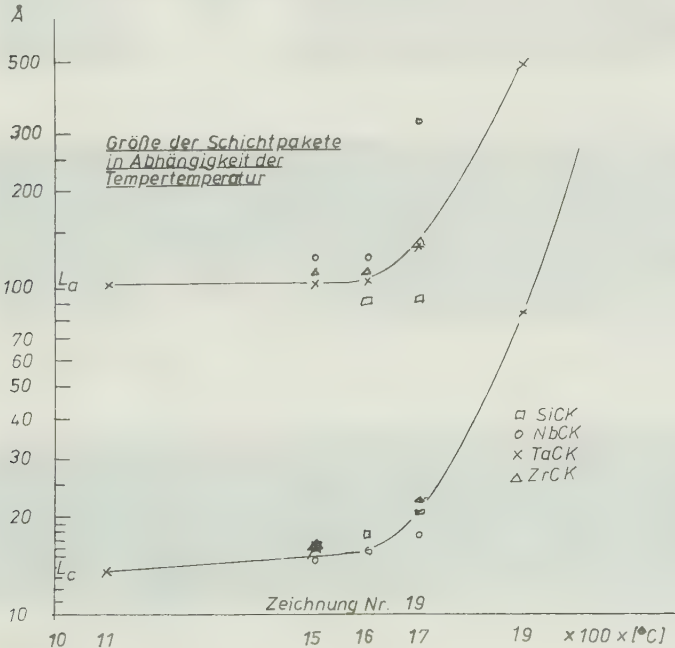
R = Kammerradius

Θ = Glanzwinkel

In der Literatur (56,57) werden oft auch noch Korrekturen angebracht um die Änderung des Atomformfaktors und des Polarisationsfaktors der Röntgenstrahlen mit dem Glanzwinkel zu berücksichtigen. Warren zeigte jedoch, daß dies für feinteilige Kohlenstoffe nicht unbedingt vonnöten ist (58).



Zeichnung Nr. 18

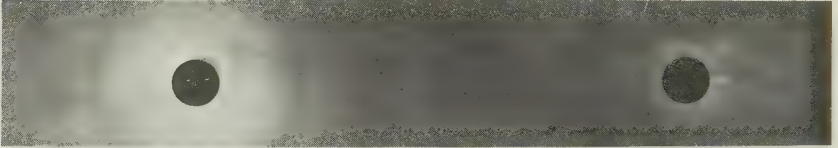




TaCK 500

1 h

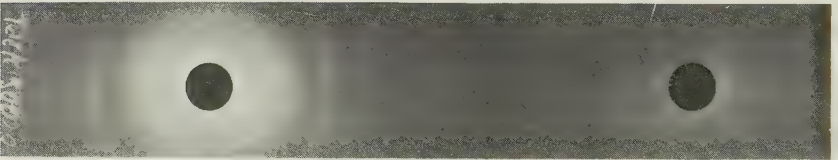
Cu $K\alpha$ /Ni-Filter



TaCK 780

1 h

Cu $K\alpha$ /Ni-Filter



TaCK 900

1 h

Cu $K\alpha$ /Ni-Filter



TaCK 1000

1 h

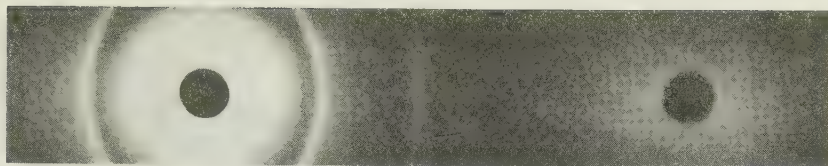
Cu $K\alpha$ /Ni-Filter



TaCK 1100

1 h

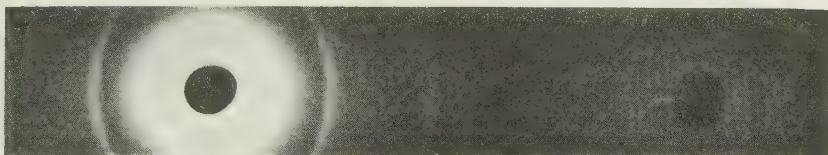
Cu $K\alpha$ /Ni-Filter



TaCK 1500S

1 h

Cu K α /Ni-Filter



TaCK 1600S

1 h

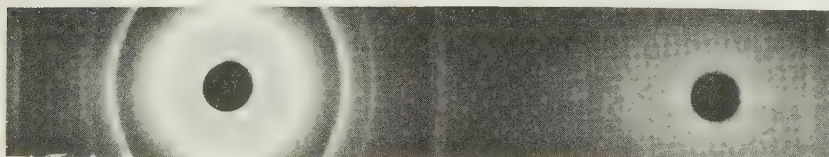
Cu K α /Ni-Filter



TaCK 1700S

1 h

Cu K α /Ni-Filter



TaCK 1900S

1 h

Cu K α /Ni-Filter

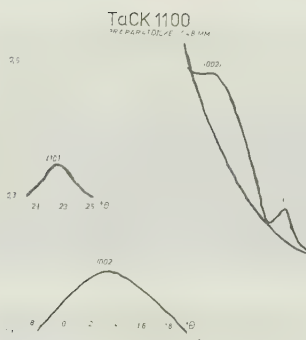


TaCK 2800S

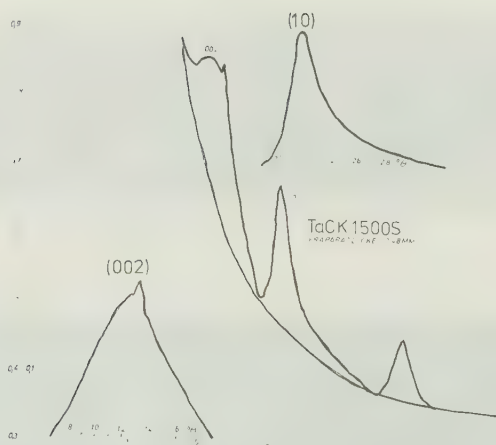
1 h

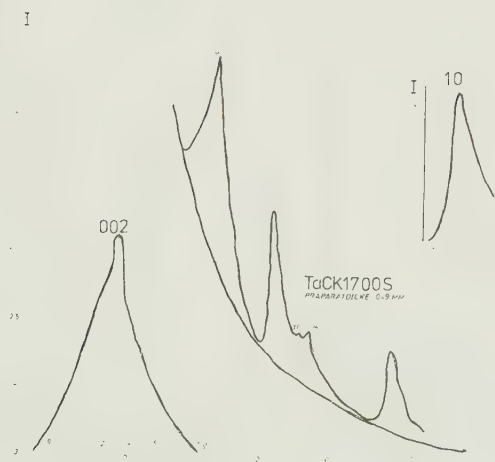
Cu K α /Ni-Filter

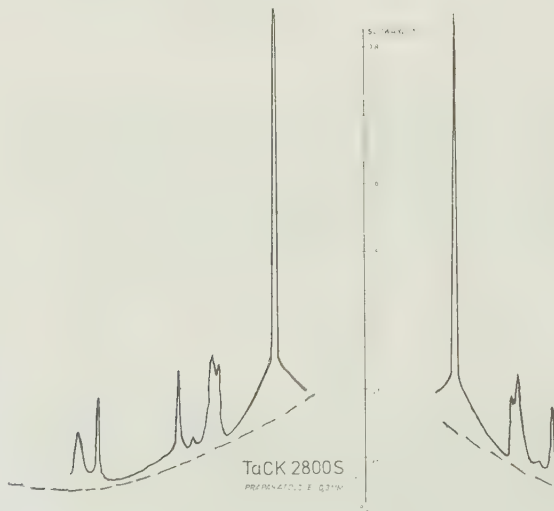
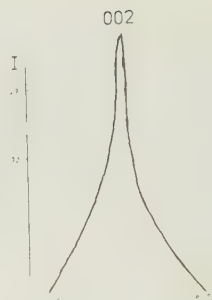
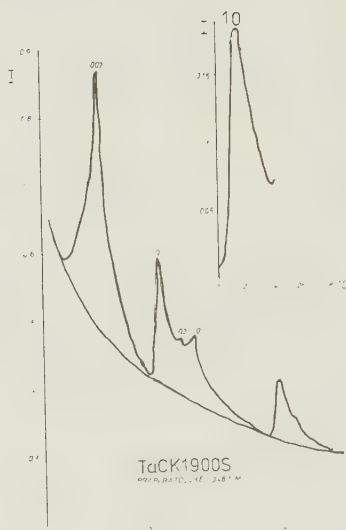
28



29







Die Ergebnisse der Röntgenuntersuchung der getemperten Kohlenstoffe

Bei der Korrektur der Interferenzen nach den üblichen Formeln (Atomformfaktor und Korrektur der Polarisierung) hatte ich recht viele Schwierigkeiten - die Peakform wurde dermaßen verunstaltet, daß ich glaubte ein zweiter Peak wäre überlagert - ich ließ deshalb nochmals eine C-Analyse machen. Diese fiel ohne besondere Präparation, wie Entgasen vor der Einwaage, so aus (97 % C), daß kein Fremdreiflex auftreten dürfte. Ich beziehe mich deshalb in meinen Arbeiten auf eine Veröffentlichung von Warren (58), in der dieser feststellt, daß man, ohne allzu große Fehler zu begehen, bei Kohlenstoff die nicht korrigierten Reflexe zur Errechnung der Kristallitgröße verwenden kann.

Durch Zumischung von Diamant als Eichsubstanz konnten die d-Werte überprüft werden.

Tabelle der d-Werte in Å

Probe	Reflex (002)	Reflex		Reflex (004)
		(100)	(101)	
TaCK 500	-		-	
TaCK 900	3,45		2,09	
TaCK 1000	3,45		2,09	
TaCK 1100	3,42		2,09	
TaCK 1500S	3,4		2,09	
TaCK 1600S	3,4		2,095	
TaCK 1700S	3,4		2,095	1,7
TaCK 1900S	3,4		2,095	1,715
TaCK 2800S	3,37	2,135	2,05	1,685

Die niedrig getemperten Proben zeigen relativ schwache (001)-Reflexe im Vergleich zu (hk). Ruße und ähnliche Proben zeigen dies nicht.

Ab 1500°C bestehen die Proben offensichtlich aus zwei Phasen: einer weniger graphitierten und einer gut graphitierten Phase. Letztere bildet scharfe Reflexe, die den breiten Peaks der weniger graphitierten asymmetrisch aufgesetzt sind. Bei 1900°C sind die Phasen nicht mehr zu trennen. R. E. Franklin (65) beschrieb ähnliche Phänomene bei verschiedenen Kohlenstoffen. Sie führt die Ausbildung mehrerer röntgenographisch unterscheidbarer Phasen auf die bessere Graphitierbarkeit bestimmter Bezirke zurück.

Tabelle der L-Werte

Probe	Probenradius (mm)	Peakbreite	$L_c(\text{\AA})$	Peakbreite	$L_a(\text{\AA})$
TaCK 500	$r = 0,25$	-	-	-	-
TaCK 900	$r = 0,25$	$7,4^\circ$	12,2	$3,2^\circ$	50
TaCK 1000	$r = 0,25$	$5,8^\circ$	15,7	$2,2^\circ$	79
TaCK 1100	$r = 0,24$	$7,0^\circ$	13,5	$2,5^\circ$	102,5
TaCK 1500S	$r = 0,24$	$6,0^\circ$	16,07	$2,5^\circ$	102,5
TaCK 1600S	$r = 0,245$	$6,1^\circ$	15,7	$2,5^\circ$	104,5
TaCK 1700S	$r = 0,245$	$4,8^\circ$	20,9	$2,25^\circ$	133
TaCK 1900S	$r = 0,24$	$2,1^\circ$	84,4	$1,6^\circ$	490
TaCK 2800S	$r = 0,30$	-	-	-	-
NbCK 1500S	$r = 0,145$	$6,3^\circ$	14,7	$1,8^\circ$	124,5
NbCK 1600S	$r = 0,145$	$6,0^\circ$	15,47	$1,8^\circ$	124,5
NbCK 1700S	$r = 0,24$	$5,5^\circ$	17,75	$1,7^\circ$	327
SiCK 1500S	$r = 0,145$	$5,6^\circ$	16,2	(2,0)	-
SiCK 1600S	$r = 0,145$	$5,1^\circ$	17,8	$2,2^\circ$	92,5
SiCK 1700S	$r = 0,145$	$4,4^\circ$	20,9	$2,2^\circ$	92,5

Die nach der Scherrer-Gleichung errechneten L_a - und L_c -Werte zeigen im Temperaturbereich bis 1500°C kaum Veränderungen (siehe Zeichnung Nr. 19 . Ab 1500° - 1700°C ist ein allmähliches

Anwachsen der L-Werte zu beobachten. Bei 1900°C befinden wir uns schon in einem steilen Anstieg. Die bei 2800°C getemperte Probe zeigt schon unendlich große Ausdehnung der L-Werte. Man kann sie als Graphit bezeichnen, da hier alle (hkl)-Reflexe auftreten. Es fällt bei den TaC $1500^{\circ} - 1700^{\circ}\text{C}$ aber, wie schon oben erwähnt, die Diskrepanz zwischen den L_c -Werten und den L_a -Werten auf. Andere Kohlenstoffe zeigen nicht dieses Verhalten (67), (z.B. RuB L_a 47 - 60 Å L_c 50 - 70 Å).

Carbid-Kohlenstoffe unterscheiden sich in ihrem Verhalten nicht signifikant.

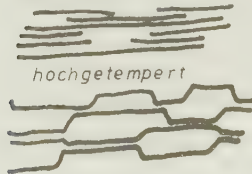
Diskussion des Graphitieverhaltens

Aus den Kristallzellparametern der Ausgangscarbide läßt sich leicht der C-C Abstand in ihnen errechnen. Im SiC beträgt er z.B. 3,09 Å, im TaC 3,14 Å. Diese C-C Abstände sind mehr als doppelt so groß wie im Graphit. Beim Übergang von Carbid zum Kohlenstoff müssen daher die einzelnen C-Atome intermediär praktisch frei beweglich sein. Sie können an den Rand spontan gebildeter C-Schichten diffundieren und dort anwachsen. Dabei nehme ich an, daß die Schichten ähnlich wie in den parakristallinen Kohlenstoffen noch größer sind als die L_a -Werte angeben. Die L_a -Werte geben die mittleren Dimensionen planarer Bereiche in den Schichten wieder, die sicherlich gewellt oder geknickt sind. Es könnte eine Struktur ähnlich wie bei Wellpappe entstehen. Für eine derart gestörte Struktur sprechen auch die hoch auflösenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen, die keine größeren, parallel geordneten Schichtpakete erkennen lassen.

Beim Tempern strecken sich die gewellten Schichten und nähern sich mehr starren Brettern. Dadurch wird eine Vergrößerung der Poren bewirkt, wie beobachtet wird. Bei noch höheren Temperaturen werden die Schichten wirklich brettartig und können sich

parallel zu großen Paketen stapeln (L_c wächst stark an); das Porenvolumen nimmt beträchtlich ab. Die übrigbleibenden Poren entsprechen der Dicke von einer oder vielleicht zwei Kohlenstoffschichten. Soweit sich die Schichten parallel lagern, kann auch leicht eine Orientierung zum dreidimensionalen Graphitgitter erfolgen, die ersten Anzeichen dafür treten bei 1500°C , einer ungewöhnlich niedrigen Temperatur, auf. Auf diese Weise läßt sich zwanglos das Graphitierungsverhalten d.h. die Ausbildung gut kristallisierten Graphits bei relativ niedriger Temperatur aus einem sehr ungeordneten Kohlenstoff erklären.

Das Wellpappemodell
und die Veränderung
beim Tempern



Zeichnung Nr.: 20

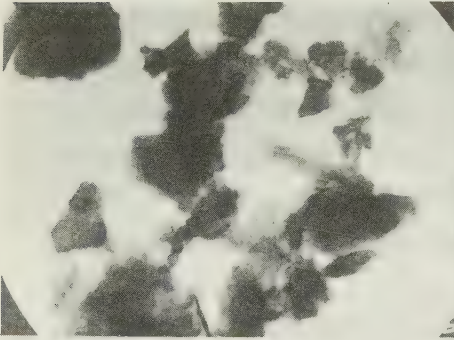
Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Nr.1-7), die freundlicherweise in der Universität Heidelberg angefertigt wurden, bringen recht deutlich das schon beschriebene Phänomen der Pseudomorphose wieder. Noch eindrucksvoller ist, wie von Euler und Czerlinsky beschrieben, der Vergleich von einzelnen Carbidkristallen mit den aus ihnen hergestellten Kohlenstoffteilchen (35,91).

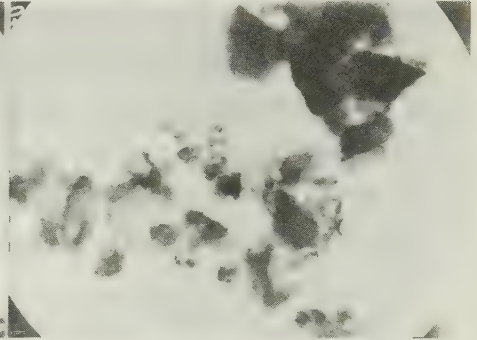
In den letzten Jahren hat sich die hochauflösende Elektronenmikroskopie bedeutend weiter entwickelt. Es ist heute mit Methoden, die hier nicht näher erläutert werden sollen (96), möglich, Gitterabstände in der Größenordnung von $1 \text{ \AA}$ aufzulösen.

Die freundlicherweise von den Philipswerken in Eindhoven angefertigten Aufnahmen stellen innere Bezirke der Partikel dar. Abgesehen von geringen Graphitspuren, die noch von SiC herrühren, ist ein recht ungeordneter Kohlenstoff zu erkennen, ähnlich wie ihn L.L.Ban (96) beschrieb. Bei näherem Betrachten erkennt man jedoch (siehe Aufnahme Nr.10) schon kleine Bezirke mit 2 - 3 parallelen Schichten. Die planare Ausdehnung dieser Bezirke ist aber in Gegensatz zu den röntgenographisch ermittelten L_a -Werten recht gering. Diese Diskrepanz könnte auf die unterschiedliche Art der Erfassung der Strukturparameter beruhen. Doch ist eine weitere Untersuchung noch angezeigt.

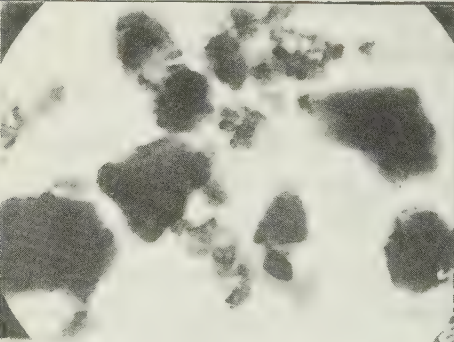
Tantalcarbide-Kohlenstoff, in H_2O mit Ultraschall behandelt



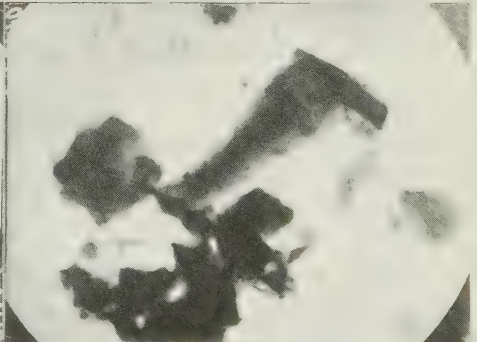
Nr. 1 80 KV 24000:1



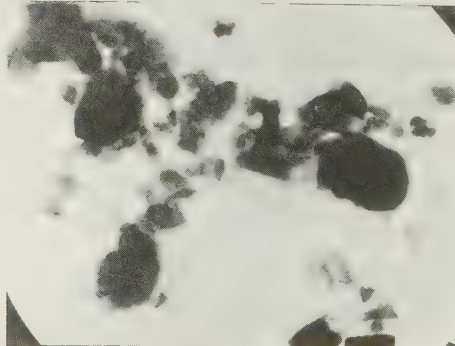
Nr. 2 80 KV 24000:1



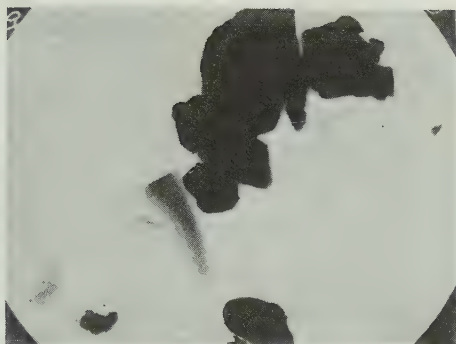
Nr. 3 80 KV 24000:1



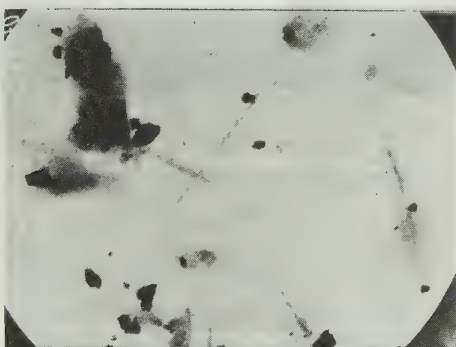
Nr. 4 80 KV 24000:1



Nr. 5 80 KV 24000:1



Nr. 6 80 KV 24000:1



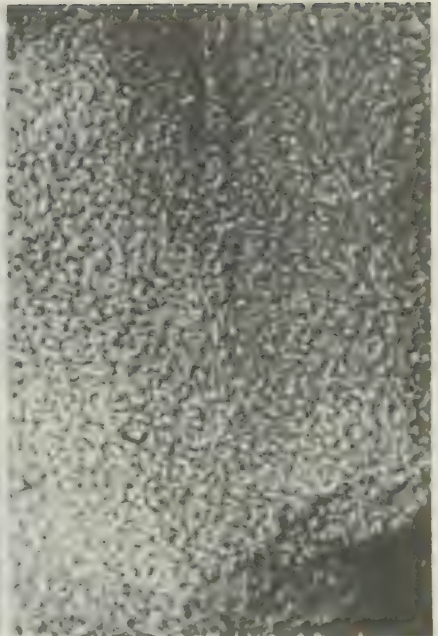
Nr. 7 80 KV 24000: 1

Elektronenmikroskopische Auf-
nahmen von Tantalcarbid



Aufnahme Nr. 8

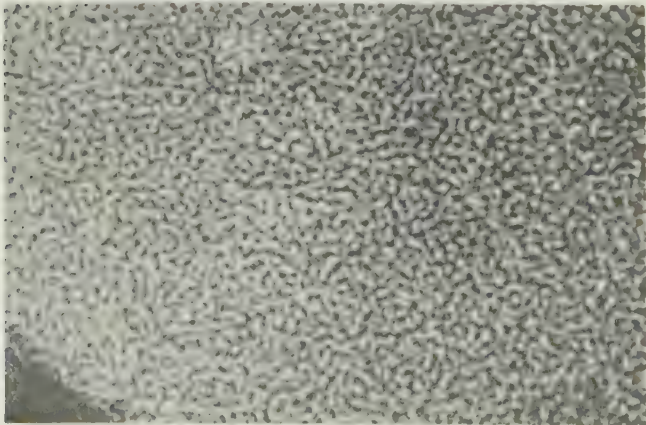
100 Å



Aufnahme Nr. 9

Hochauflösende elektronenmikroskopische Aufnahmen
von SiCk

Angefertigt von den Philipswerken Eindhoven



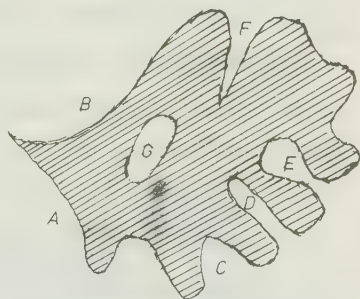
Aufnahme Nr. 10

100 Å

Was ist Oberfläche?

Wie sieht die Oberfläche von einem Partikel wohl aus? Man unterscheidet zwischen innerer und äußerer Oberfläche, wobei die innere Oberfläche die Oberfläche in Poren ist. Dies ist jedoch ein idealisiertes Modell, das von der Wirklichkeit mehr oder weniger weit entfernt ist. Wo soll zum Beispiel in dem nebengezeichneten Partikel die äußere Oberfläche enden und die innere anfangen? Soll die Vertiefung A) noch zur äußeren gerechnet werden? Wie ist das dann mit der Vertiefung B), C) oder gar D)? Es gibt natürlich die Möglichkeit "per definitionem" zu sagen, bei einem Radius von $1000 \text{ \AA}$ ist die Grenze. - Aber dann ist auch schon wieder ein anderes Problem zu meistern: was ist, wenn die Vertiefung nicht rund sondern länglich, cañonähnlich ist? Es gibt auch noch praktische Möglichkeiten all diese Schwierigkeiten zu umgehen, indem man die Partikel mit einem Adsorbat belegt (zum Beispiel CCl_4) und so die Poren füllt und dann die restliche Oberfläche als äußere Oberfläche bestimmt (42).

Genau so, wie man danach fragt was eine Oberfläche ist, kann man fragen: was ist eine Pore? Man mag geneigt sein nach obigem Muster zu sagen, alles was nicht äußere Oberfläche ist, ist Pore. Doch da ist schon wieder der



Partikel mit verschiedenen Porenarten

Zeichnung Nr.:21

Pferdefuß: wie reiht man hier geschlossene Hohlräume, sogenannte Blindporen, ein, die keine Verbindung nach außen haben (G in Zeichnung 1)? Eine weitere Schwierigkeit bieten Kanäle, die ganz durch eine Partikel gehen. Ist

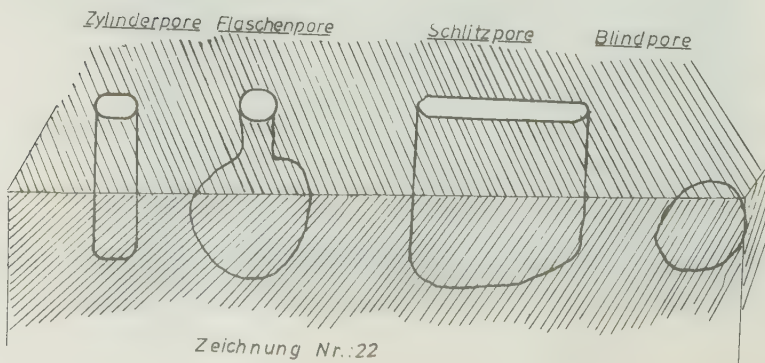
das nun Oberfläche oder Pore? Oder, um die Verwirrung perfekt zu machen: zwei Partikel liegen so dicht zusammen - was sicher häufig vorkommt - daß ihr Abstand in der Größenordnung von einigen $\text{\AA}$ liegt. Ist das nun äußere Oberfläche, obwohl sich diese Stelle in der Adsorption ähnlich einer Pore verhält?

Hiermit möchte ich nur anschaulich darstellen, wie groß die Problematik einer exakten Definition ist. Zum Glück - oder Unglück - stellen uns die Meßverfahren vor vollendete Tatsachen.

Es gibt trotz all dieser Bedenken eine Reihe guter Gründe sich Modelle vorzustellen, die die Poren nach ihrer Form und Größe klassifizieren. Die Form der Poren sei hier in 4 Grundtypen aufgeteilt: Zylinderporen, Flaschenporen, Schlitzporen und Blindporen. Die Größe wird meist nach folgendem Schema eingeteilt:

- 1.) Große Risse und Versetzungen
- 2.) Makroporen $r > 100 \text{ \AA}$
- 3.) Übergangsporen $10 < r < 100 \text{ \AA}$
- 4.) Mikroporen $r < 10 \text{ \AA}$

(39)



Wie kann man Oberflächen und Porosität untersuchen?

Es gibt eine ganze Reihe von Methoden, die in einschlägigen Fachbüchern aufgezählt sind (394043). Hier sei nur ein Abriß der wichtigsten Verfahren gegeben.

Mikroskopische Verfahren:

Durch die Wellenlänge des Lichtes sind dem menschlichen Auge sehr bald Grenzen der Auflösung gesteckt, doch hat sich der Mensch mittels Erzeugung und genauer Registrierung sehr kurzwelliger Strahlen, die das Auge nicht wahrnimmt, weitere Möglichkeiten geschaffen: Rasterelektronenmikroskop und Elektronenmikroskop. Das Rasterelektronenmikroskop würde wohl den eindrucksvollsten Einblick in das Wesen kleinster Aggregate gewähren. Es wird hier ein sterischer Effekt mit sehr großer Tiefenschärfe erzeugt. Doch auch die besten Geräte, die zur Zeit auf dem Markt sind, haben eine Auflösung, die bei 100 Å endet. Mit dem Elektronenmikroskop kann man, zumal wenn ein dünner Metallfilm aufgedampft ist, bis in die Dimension grosser Moleküle vordringen. Der Nachteil ist wohl, daß man immer nur kleine, meist unregelmäßige Ausschnitte der Gesamtoberfläche im Bild hat. Dies wird bei wohlgeordneten, definierten Kristallen sicher kein Fehler sein. An solchen Materialien, die oft zum Kalibrieren genauer Meßmethoden herangezogen werden, sind eine Reihe von optischen Oberflächenbestimmungen vorgenommen worden. Die innere Oberfläche eines porösen Stoffes, zerklüftete äußere Oberfläche oder die Oberfläche von Teilchen nicht gleicher Größe kann man optisch nicht bestimmen (4344).

Die röntgenographische Methode:

Eine andere Möglichkeit geht im Prinzip von dem Debye-Scherrer-Verfahren aus. Mittels Kleinwinkelkammern, die eine Bogensekunde noch auflösen und streng monochromatischer Röntgenstrahlen lassen sich nach untenstehender Formel die Oberflächenbestimmen.

$$S = \frac{16 \cdot \pi^2 \cdot 10^4}{m \cdot \nu \cdot a_T \cdot \mu^2} \quad \lim I \cdot S^3$$

I = Intensität
 $S = \frac{2 \Theta}{\lambda}$; Θ = Interferenzwinkel
 m = Probengewicht
 $\nu = 0,00716 \lambda^2$
 a_T = Totale Energie des Durchgangstrahls
 μ = Dichte der Materie

Der Vergleich zur BET-Methode (siehe unten) zeigt, daß die Röntgenmethode sehr gute Vergleichswerte schafft. Der Unterschied der beiden Methoden ist jedoch sehr bald zu erkennen. Die Röntgenwerte liegen meist etwas höher, was auf für Stickstoff nicht zugängliche, innere Oberfläche zurückzuführen ist (43). Mittels Fourier-Analyse läßt sich auch eine Aussage über Poren ableiten. Diese fällt naturgemäß etwas anders aus als mit den Adsorptionsmethoden. Bei der Röntgenmethode werden nämlich die Blindporen mitregistriert. Der mathematische Aufwand und die schlechte Unterscheidung der Blindporen von echten Poren wird den Oberflächenchemiker meist von dieser Methode fernhalten (43).

Die Strömungsmethode:

In neuerer Zeit wurde oft die Strömungsmethode zur Bestimmung von Oberflächen und von Porenradien herangezogen. Der große Nachteil dieses Verfahrens liegt in der Probenfertigung. Die Probe sollte eine gepreßte, poröse Tablette darstellen. Dies ist schon Grund genug, mit äußerst porösen Kohlenstoffen, wie es die Carbidkohlen sind, diesen Weg nicht einzuschlagen.

Die relativ dünnen Porenwände könnten dem Preßdruck nicht standhalten. Die Struktur würde irreversibel geändert. Diese Methode ist wohl eher geeignet Backsteine zu untersuchen. Der zweite große Nachteil ist die schlechte Porencharakterisierung. Bei nicht gleichförmigen Poren, wie dies bei Carbidkohlen und anderen Kohlenstoffen der Fall ist, läßt sich eine Porenanalyse nicht durchführen. Die Anwendbarkeit dieser Methode ist hauptsächlich auf Poren beschränkt, die groß gegenüber der freien Weglänge der Moleküle sind (⁴³).

Quecksilberporosimetrie:

Eine in der Industrie oft angewandte Methode die Porengrößenverteilung zu bestimmen ist die Quecksilberporosimetrie. Sie leitet sich von der Young-Laplace-Gleichung ab.

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \cos \theta$$

P = Druck

θ = Kontaktwinkel (Hg-Festkörper)

γ = Oberflächenspannung

Es wird eine Probe in einem geschlossenen Gefäß von Quecksilber umgeben. Durch Anwendung von Druck dringt das Quecksilber in die Poren ein. Es ist eine Volumenverminderung zu verzeichnen. Die dabei angewandten Drücke sind je nach Porenradius verschieden hoch:

$r = 100 \text{ \AA}$	entspricht	700 Atm.
20 $\text{\AA}$	"	3500 Atm.
5 $\text{\AA}$	"	20000 Atm.

Diese enorm hohen Drücke setzen der Methode naturgemäß sehr bald eine Grenze. Bei kleinen Poren ist zudem die Konstanz des Randwinkels unsicher. Es ist auch zu bezweifeln, ob die Probe diese hohen Drücke heil übersteht (^{43,45}).

Adsorptionsmethoden:

Die wohl älteste Möglichkeit, die Oberfläche einer Substanz zu charakterisieren, ist das Adsorptionsverfahren. Man unterscheidet prinzipiell zwei Möglichkeiten:

- 1.) die gravimetrische Registrierung
 - 2.) die volumetrischen Verfahren
- die Adsorptionsmessung mittels Gaschromatographen sei hier nicht ausführlich erwähnt, da sie sich von der Theorie her mit dem hier Gesagten deckt -

Die gravimetrischen Verfahren werden an Mc Bain-Quarzfederwaagen oder an elektronischen Mikrowaagen durchgeführt. Der Druck des Systems wird entweder mittels Manometer gemessen, oder als definierter Dampfdruck durch die Temperatur des kondensierten Adsorptivs vorgegeben. Die volumetrischen Methoden beruhen auf dem Gasgesetz. Es wird eine bekannte Menge Gas - bei bekanntem Systemvolumen und bekanntem Druck - auf eine Probe von definierter Temperatur gebracht. Nach erfolgter Adsorption wird mittels $p \times V$ - Messung das Restgas bestimmt. Beide Verfahren führen im Prinzip zu demselben Ergebnis.

Die Adsorption selbst ist eine Konsequenz der Feldkräfte auf der Oberfläche eines Festkörpers (Adsorbens), durch sie werden Gas- oder Dampfmodule festgehalten (Adsorptiv). Die Anziehungskräfte, die vom Festkörper ausgehen, können zweierlei Natur sein.

- 1.) Physikalischer Art
- 2.) Chemischer Art

So unterscheiden wir auch zwischen Physis- und Chemisorption. Bei den folgenden Ausführungen handelt es sich ausschließlich um Physisorption. Die Menge, die pro Gramm Festkörper adsorbiert wird, hängt von Druck und Temperatur ab. Auch die Natur

des Gases und des Festkörpers spielt dabei eine entscheidende Rolle. Die Adsorption X wird meist in Gramm, Mol oder cm^3 N.T.P. angegeben (d.h. cm^3 Gas bei Normaldruck 760 mm Hg und 0°C).

$$X = f(p, T, \text{Gas, Festkörper}) \quad X = f(pT, \text{Gas, Festkörper})$$

Bei gegebenem System Gas-Festkörper und gegebener Temperatur vereinfacht sich die Gleichung zu:

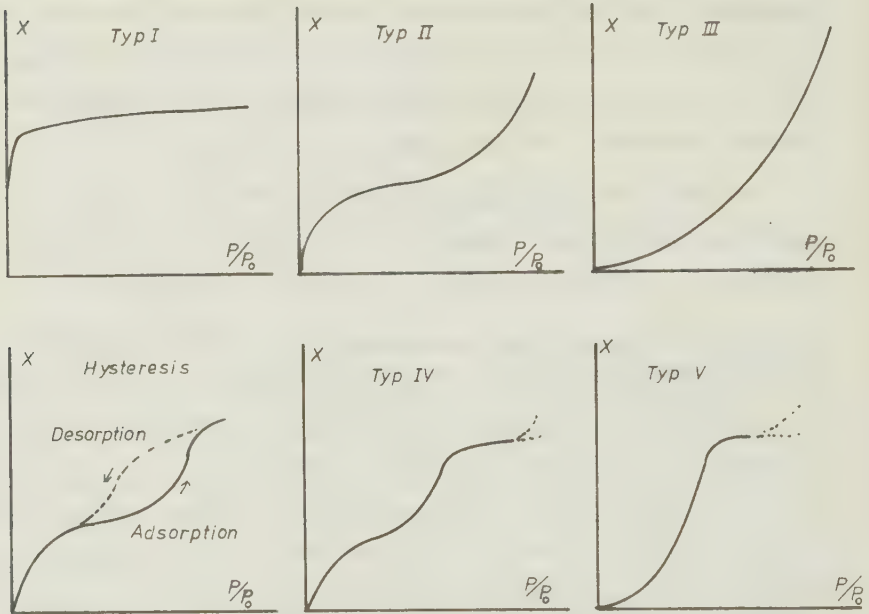
$$X = f(p)_{T, \text{Gas, Festkörper}}$$

Wenn sich das Adsorbat unterhalb seiner kritischen Temperatur befindet, ist es sinnvoller

$X = f(p/p_0)_{T, \text{Gas, Festkörper}} \quad p_0 = \text{Sättigungsdruck}$
zu schreiben. X wird dann auch praktischerweise in mm^3 Flüssigkeit angegeben, wenn man die Porosität bestimmen will. Diese Beziehung wird Adsorptionsisotherme genannt.

In der Literatur wurden Zehntausende von Isothermen einer Vielzahl von Gasen an einer Unmenge von Festkörpern beschrieben. Trotzdem läßt sich die Mehrzahl dieser Isothermen der physikalischen Adsorption in eine der 5 untenstehenden Typen einteilen. Diese Klassifizierung wurde von Brunauer, Deming, Deming und Teller vorgeschlagen (46). Nach allgemeiner Anschauung sollte dabei die Typ I-Isotherme Mikroporen charakterisieren. Typ II stellt die Adsorption von Stickstoff an einer glatten Oberfläche am besten dar (d.h. unpolares Adsorptiv an unpolarem Adsorbens). Typ III erhält man z.B. bei der Wasseradsorption an Kohlenstoff, also bei polarem Adsorptiv und unpolarem Adsorbens. Typ IV und V entstehen aus Typ II und III bei Beeinträchtigung der Adsorption an der inneren Oberfläche, d.h. bei Anwesenheit von Poren. Die Desorptionsmessung an einer Isotherme Typ IV oder V führt meist zu einer Hysteresis. Wichtig ist noch zu erwähnen, daß die Desorption sich nicht zwangsläufigerweise mit der Adsorption decken muß. Es können

Isothermentypen entstehen, bei denen eine Hysterese auftritt. Auf die Ursache komme ich später noch zu sprechen (39).



Die verschiedenen Isothermen Typen

Zeichnung Nr: 23

Im Grunde genommen wird man annehmen, daß sich mittels mathematischer Ausdrücke mit entsprechenden Parametern die Isothermen als Funktion der Ursachen - d.h. der spezifischen Oberfläche, des Porenvolumens und der Porenform - beschreiben lassen. Diese Aufgabe haben sich eine Reihe von Autoren gestellt. Das Problem ist nicht einfach. Die grundlegende Schwierigkeit ist, daß alle Theorien, die mathematisch zugänglich sein sollen, auf stark vereinfachten Rechenmodellen, z.B. Annahme von Zylinderporen gleichen Radius oder Oberflächen mit vollkommen ebener Molekülanordnung, beruhen. Dies ist natürlich in Wirklichkeit bei weitem nicht der Fall. Trotzdem läßt sich auf halbempirischem Wege zeigen, daß man den Isothermen vom Typ II und IV eine errechenbare Oberfläche zuordnen kann. Die Errechnung der Oberfläche und der Porengröße aus dem Typ I ist weit

schwieriger, wie wir noch sehen werden. Für die Typen III und V ist auch heute noch keine passende Lösung parat. Für die Typen II und III nimmt man an, daß sie von nicht porösen Festkörpern stammen. Typ IV und V treten bei Übergangsporen und Typ I bei Mikroporen auf.

Das B.E.T.-Modell

Das Ziel dieser mathematischen Modelle ist es, die Oberfläche in Form einer monomolekularen Schicht adsorbierter Moleküle X_m zu errechnen. Um dies zu erreichen, ist eine quantitative Betrachtung nötig. Das vielleicht beste Modell dieser Art stammt von Brunauer, Emmett und Teller (B.E.T.) (47). Es basiert auf einer Reihe vereinfachender Annahmen. Die Oberfläche des Adsorbens sei homogen. Es sollen weiter keine lateralen Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekülen bestehen. Es besteht auch die Annahme, daß die Moleküle in der ersten adsorbierten Schicht durch die eigentlichen Adsorptionskräfte gebunden sind, während die Moleküle aller weiteren Schichten durch die gleichen Kräfte gebunden werden, die auch für die Kondensation maßgeblich sind. Durch Summation kommt man schließlich zu der Gleichung:

$$\frac{p}{(p_0 - p)V} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C - 1}{C \cdot V_m} \frac{p}{p_0}$$

p = Dampfdruck

p_0 = Sättigungsdruck

V_m = die Gasmenge (NTP), die zur Bildung einer Monoschicht vonnöten ist

V = Adsorbiertes Volumen

C = Konstante ($C \approx \exp \frac{E_1 - E_2}{RT}$) die die Adsorptionsenergie beinhaltet. Graphisch läßt sich aus diesem Ausdruck eine Gerade darstellen, wenn man $\frac{p}{(p_0 - p) \cdot V}$ gegen $\frac{p}{p_0}$ aufträgt.

Im allgemeinen gibt die Gleichung nur im Bereich des relativen Drucks von etwa 0,05 bis 0,3 die Isotherme gut wieder. Zur Bestimmung der Oberfläche von Festkörpern läßt sich aus V_m , das aus der graphischen Darstellung von

$$\frac{p}{(p_0 - p) \cdot V} \quad \text{gegen} \quad \frac{p}{p_0}$$

erhältlich ist, mit Hilfe der Zustandsgleichung die Zahl N_a der Moleküle berechnen, die die Oberfläche des Adsorbens in einer monomolekularen Schicht bedecken würden. Kennt man die Fläche A , die ein Molekül beansprucht, so kann man die Oberfläche des betreffenden Körpers berechnen.

$$O = N_a \cdot A$$

(A-Werte ursprünglich aus der Dichte des kondensierten Adsorptivs, paßt aber nur gut bei N_2 , da sich hier zufällig die Fehler aufheben. Exakter aus elektronenmikroskopischen Vergleichsmessungen. A ist aber auch vom Adsorbens abhängig.

Platzbedarf verschiedener Molekel

N_2	=	16,2 Å ²
CO_2	=	21,5 Å ²
CCl_4	=	55,4 Å ²
Benzol	=	59,4 Å ²
α Pinen	=	134,1 Å ²
Neopentan	=	76,2 Å ²

(48)

Kritik an dem B.E.T.-Modell:

Die Kritik wird beim B.E.T.-Modell besonders auf folgende Unstimmigkeiten mit der Wirklichkeit hinweisen: Die Oberfläche der meisten Festkörper wird heterogen im energetischen Sinne sein. B., E. und T. führten die Abweichungen ihres Modelles bei niedrigen p/p_0 -Werten von den praktisch gemessenen Werten in erster Linie hierauf zurück. Ein weiterer Nachteil ist die Annahme, daß horizontale Wechselwirkungen nicht vorhanden sind.

Es wurde oft die Frage aufgeworfen, ob es nicht besser sei, ein allmähliches Abnehmen der Adsorptionskräfte nach höheren Schichten hin anzunehmen. Ein zusätzliches Postulat des B.E.T.-Modells, daß die Zahl der adsorbierten Schichten unendlich groß wird, wenn Sättigungsdruck erreicht ist, trifft ebenfalls auf Kritik. Die in Praxis meist vorhandene Porosität der Proben setzt der Schichtenfolge an der inneren Oberfläche eine Grenze. Das stört aber praktisch nicht, wenn die Porenradien größer als $10 \text{ \AA}$ sind, also keine Mikroporen vorhanden sind.

Es wird allgemein heute angenommen, daß Oberflächen, die größer als 400 m^2 pro Gramm sind, als unrealistisch gelten. Man kann sich auch aus den Atomradien leicht annäherungsweise ableiten, was eine monomolekulare Schicht von Kohlenstoffatomen für eine Oberfläche hätte:

$$\begin{aligned}
 2 \times \frac{4,25 \times 2,45}{4} \text{ \AA}^2 / \text{C-Atom} &= 2 \times 2,60 \text{ \AA}^2 / \text{C} \\
 &= 5,2 \cdot 10^{-20} \times 6,02 \cdot 10^{23} \frac{\text{m}^2}{\text{Mol}} \\
 &= \frac{5,2 \cdot 6,02 \cdot 10^3}{12} \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \\
 &= 2660 \text{ m}^2/\text{g}
 \end{aligned}$$

Es ist aber äußerst unwahrscheinlich, daß ein Kohlenstoff nur aus isolierten Einzelschichten besteht. Man muß daher Schichtpakete annehmen und diesen Wert durch die Anzahl der Schichten im Paket teilen. Man kommt so auf eine annehmbare Grenze von $400 - 600 \text{ m}^2/\text{g}$. Es werden aber bei einer Reihe von Kohlenstoff Oberflächen (nach B.E.T.) gefunden, die weit über 400 m^2 pro Gramm liegen. Es sind schon Werte von 3000 m^2 pro Gramm errechnet worden. Hier sieht man sehr schnell die Grenzen des B.E.T.-Verfahrens. Trotz allem hat sich diese Methode zur Bestimmung von Oberflächen sehr bewährt. Bei unseren weiteren Überlegungen werden wir uns aber an diese Bedenken erinnern müssen (44).

Adsorption von Gasen an porösen Festkörpern:

Bei unseren bisherigen Betrachtungen sahen wir, daß sich poröse Stoffe nicht in die physikalischen Modellvorstellungen einreihen lassen. Was unterscheidet die Adsorptionsisotherme poröser Stoffe (Übergangsporen) von der von nicht porösen? Es existiert keine unendlich dicke Adsorptionsschicht mehr. Die Poren haben ein endliches Volumen und setzen der inneren Oberfläche so eine Grenze des Adsorptionsvermögens. Diese Grenze ist durch die Weite der Poren gegeben. Entsprechend wird die Isotherme des Typs II in die des Typs IV verwandelt und die des Typs III in die des Typs V. Die einander entsprechenden Isothermentypen unterscheiden sich im Bereich niedriger p/p_0 -Werte kaum. Nach höheren p/p_0 -Werten wird der Betrag X des adsorbierten Gases bei den nicht porösen Typen II und III normalerweise asymptotisch gegen unendlich ansteigen. Bei porösen Stoffen des Typs IV und V gibt es aber eine Wendung in die Horizontale. Hier sind die Poren vollständig gefüllt, weitere Adsorption kann nur noch an der äusseren Oberfläche erfolgen. Die äußere Oberfläche ist aber meist vernachlässigbar klein, sodaß der horizontale Teil bis $p/p_0 = 1$ reichen kann.

Weit interessanter ist aber die Desorption in diesem Falle (Übergangsporen). Die Desorption verläuft länger - bis zu kleineren p/p_0 -Werten - auf dem horizontalen Teil als die Adsorption, bis plötzlich die Poren sich auf einmal entleeren und so in der Isotherme ein starkes Absinken des Betrages X an adsorbiertem Gas zu verzeichnen ist. Trotz dieser Eigenart ist es meist - von mikroporösem Material abgesehen - möglich, nach B.E.T. die Oberfläche zu errechnen. Dieser Typ der Hysteresis wird im allgemeinen von Übergangsporen bedingt. Auf Grund der Kelvin-Gleichung

$$\ln p/p_0 = - \frac{2 \gamma V}{r R T} \cdot \cos \Theta$$

V = Mol.Volumen d.Flüssigk.
 γ = Oberflächenspannung
 Θ = Kontaktwinkel zwischen Flüssigk. u. Porenwand
 r = Porenradius

die den Dampfdruck über einem Meniskus vom Radius r beschreibt, läßt sich nun dem Abfall der X -Werte in der Desorption ein Porenradius r zuordnen. Dabei sei noch erwähnt, daß Kelvin von einem zylindrischen Kapillar-Modell ausging. Dies ist natürlich wieder eine starke Einschränkung der Gültigkeit. Bei beidseitig offenen Zylindern bildet sich kein Meniskus, die Füllung beginnt erst bei p/p_0 entsprechend $t = r$. Dies ist die Ursache der Hysterese. Der Winkel Θ muß übrigens als Benetzungswinkel an einer nicht porösen, glatten Oberfläche gemessen werden, was in Praxis schwer sein dürfte. Es sind von einer Anzahl Autoren weitere vergleichende Untersuchungen an Hysteresis-Typen und dazu passenden nicht zylindrischen Poren gemacht worden. Hier dürften wohl die Schlitzporen und die Flaschenporen die wichtigsten sein (39,43).

Das t-Modell

Das t-Modell (49,50,51) geht von einer idealen Isotherme mit statistischer Adsorptionsschicht aus (siehe B.E.T.). Den relativen Drücken p/p_0 werden so jeweils bestimmte Schichtdicken zugeordnet.

$$t = \left(\frac{X}{X_m} \right) \Theta$$

X = adsorbiertes Volumen

X_m = Monoschichtvolumen

Θ = Dicke einer adsorbierten Schicht

Durch einen entsprechenden Maßstab läßt sich die ideale Isotherme nun als Gerade auftragen. Aus der Steigung der Ursprungsgeraden läßt sich damit die spezifische Oberfläche errechnen. Alle Abweichungen von dem Ideal führen auch zu Abweichungen von der Geraden. In aller Regel sind die Abweichungen durch das Verschwinden innerer Oberflächen (Volllaufen von Poren) bedingt. Graphisch ergibt sich oft ein scharfer Knick, dem man einen bestimmten Porenradius zuordnen

kann. Leider hat diese Methode wieder Grenzen. Einmal kommt man in der Aussage nicht unter den Porenradius, der der Dicke eines N-Atoms entspricht (3,4 Å). Zum andern ist die ideale Isotherme an bestimmte, nicht poröse Bezugssubstanzen mit definierten Adsorptionswärmen N_2 gebunden. Die freie Übertragung dieser Isothermen auf andere Substanzen kann zu Schwierigkeiten führen (52,53). Dieses Verfahren gilt übrigens nur für Adsorption. Auch die Ermittlung der statistischen Schichtdicke t ist nicht ganz problemlos. De Boer geht von einer hexagonalen Anordnung der Schichten aus:

$$\sigma = 3,5 \text{ Å für } N_2$$

Shull von einer AAA-Schichtung.

$$\sigma = 4,3 \text{ Å}$$

Während De Boer im Bereich niedriger p/p_0 -Werte besser mit den tatsächlichen Ergebnissen übereinstimmt - hier sind die Adsorptionskräfte stärker, da auf weniger Moleküle verteilt - hat Shull bei hohen p/p_0 -Werten die bessere Beziehung. (39)



Schichtung nach De Boer



Schichtung nach Shull

Zeichnung Nr. 24

Mikroporen:

Die Mikroporen dürften wohl das Komplizierteste der hier zu betrachtenden Systeme sein. Sie sind von einer Isotherme Typ I gekennzeichnet - d.h. in ihnen wird bei kleinen p/p_0 -Werten (bis 0,2) unverhältnismäßig viel adsorbiert. Dies wird auf das Überlappen von Potentialfeldern bei sehr geringen Wandabständen $< 10 \text{ Å}$ zurückgeführt.

Die Langmuir-Isotherme:

Die klassische Interpretation der Typ I Isotherme entsteht aus der Annahme, daß die adsorbierte Schicht an den Wänden nur ein Molekül dick sein kann, und daß das Plateau der Isotherme mit der Vervollständigung der Monoschicht gleichzusetzen ist. Dieser Gedankengang ließe sich mit einer Langmuir-Isotherme, die ursprünglich für Chemisorption entwickelt wurde, verbinden. Diese wurde aus einem Verdampfungs- und Kondensationsmechanismus für die Adsorption auf offenen Oberflächen, welche frei dem Gasraum ausgesetzt sind, entwickelt. (Theoretisch müßte die Langmuir-Gleichung gelten, wenn Schlitzporen mit dem Abstand von 2 Moleküldicken vorliegen. Die Adsorption kann nicht über die Monoschicht hinaus. Bei Wechselwirkungen mit der gegenüberliegenden Wand tritt aber Persorption auf.) Die Anwendung dieses Modells auf Mikroporenadsorption wirft daher die Frage nach der Gültigkeit auf. Wenn wir von diesen theoretischen Betrachtungen einmal absehen, so läßt sich auch praktisch sehr schnell prüfen, ob das Langmuir-Modell anwendbar ist.

$$\frac{X}{X_m} = \frac{B \cdot p}{1 + B \cdot p}$$

$$B = K e^{E/RT}$$

X = Adsorptionsbetrag

X_m = Betrag einer Monoschicht

p = Druck

E = Adsorptionsenergie

T = Temperatur

B = Adsorptions-Koeffizient

K = Konstante

Um die Gleichung auf Anwendbarkeit zu testen, schreiben wir sie

um in $\frac{p}{X} = \frac{1}{B X_m} + \frac{p}{X_m}$ Diese Gleichung sollte bei

Auftragung von $\frac{p}{X}$ gegen p nun graphisch eine Gerade ergeben mit der Steigung $1/X_m$. Wenn es nun zutrifft, daß wir eine Gerade

erhalten, so wird das Langmuir-Modell uns auch über

$$S = \frac{X_m \cdot A \cdot N}{E}$$

E = Einwaage

A = Platzbedarf eines Moleküls

N = Anzahl der Molekel

Auskunft über die Oberfläche des Adsorbens geben können. Wenn keine Gerade vorliegt, so sollte man besser von dem Modell Abstand nehmen, weil vermehrt durch Mikroporen adsorbiert wird. Es wäre wohl auch trivial darauf hinzuweisen, daß im letzteren Falle das B.E.T.-Modell versagt. Die im späteren Teil angeführten spezifischen Oberflächen nach B.E.T. sind auch weniger als solche zu verstehen. Sie sollen vielmehr Vergleichsgrößen darstellen, die aber der Realität entbehren. Der Wert V_m - normalerweise das Gasvolumen einer Monoschicht - dürfte unter Berücksichtigung, daß die äußere Oberfläche vernachlässigbar klein ist, eher ein Maß für das Porenvolumen sein.

Die Gurvitsch-Regel:

Eine Bestätigung des eben Gesagten wird durch die Gurvitsch-Regel ausgedrückt. Diese besagt, daß bei einem Adsorptionssystem des Typ I der adsorbierte Betrag, gemessen in cm^3/g , (Flüssigkeit) für verschiedene Adsorbate an ein und demselben Adsorbens nahe dem Sättigungswert ($p/p_0 \sim 0,95$) gleich groß sind. Dies trifft auch oft zu. Doch keine Regel ohne Ausnahme: Wenn die Moleküle des Adsorbats zu groß im Verhältnis zu den Poren geraten, dann wird entweder zu langsam oder überhaupt nicht adsorbiert. "Zu langsam" bedeutet aktivierter Poreneintritt, "überhaupt nicht" bedeutet Molekularsiebeffekt. Wenn in den Poren Einengungen vorhanden sind, die in der Größe der Moleküldurchmesser des Adsorbats sind, so werden die Moleküle, wenn sie die Einengung erreichen, sehr starken Anziehungskräften unterworfen. Die Verweildauer wird bedeutend erhöht und so

die Passage in die dahinterliegende Höhle behindert sein. In anderen Worten: Die Passage durch die Einengung wird aktiviert. Jedes Gasmolekül hat die Energiebarriere E zu überwinden, die der Energiedifferenz entspricht zwischen den Adsorptionswärmen in den Konstriktionen und in den weiten Poren, um Einlaß zu erhalten. Die Zahl der in der Zeiteinheit durchtretenden Moleküle ist:

$$Z = \frac{1}{2} K e^{-E/RT}$$

E = Aktivierungsenergie

K = Gesamtzahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit auf die Engstelle auf-treffen

Wenn wir nun annehmen, E sei einige kcal/mol, so wird der Ausdruck schnell mit wachsender Temperatur ansteigen. Beim Sprung von -195°C auf -183°C und einem E von 7 kcal wird der Ausdruck 500 mal so groß. Es werden also 500 mal mehr Moleküle pro Zeiteinheit passieren können und endlich im Innern adsorbiert werden. Adsorptionsmessungen bei niedrigen Temperaturen sind deswegen immer mit Vorsicht zu genießen. Sie können auf einem Irrtum in der Beurteilung des Gleichgewichtszustandes beruhen. Man sollte deswegen immer, wenn der Verdacht auf aktivierten Poreneintritt vorliegt, und die Adsorptionswerte mit steigender Temperatur steigen - normalerweise müßten sie auf Grund der exothermen Reaktion und der geringen Packungsdichte fallen - bei möglichst hoher Temperatur die Messung durchführen. Schließlich kann noch ein echter Siebeffekt vorliegen, sodaß die Moleküle des Adsorbats überhaupt nicht in die Poren eindringen können. Dies ist, wie schon erwähnt, als Abweichung von der Gurvitsch-Regel zu erkennen.

Es gibt noch eine Reihe von Versuchen über den Bereich niedriger Drücke Aussagen über Typ I Isothermen zu erreichen. Diese Modelle kranken aber meist an nicht einheitlichen Potentialen (siehe auch Langmuir) oder es werden identische Vergleichssubstanzen benötigt und selbst mit diesen ist nur ein sehr mäßiger Erfolg zu verzeichnen.

Das Modell von Dubinin:

Erwähnenswert finde ich noch das Modell von Dubinin (39,44).

Aus der Polanyi-Potentialtheorie leitet Dubinin folgende Gleichung ab:

$$\lg_{10} X = \lg_{10} (V_0) - D \left(\lg_{10} \frac{p_0}{p} \right)^2$$

X = Adsorbierter Betrag

V₀ = Mikroporenvolumen

D = Maß für die Porengrößenverteilung

β = Shifting-Faktor

K = Konstante

Aus der Gleichung erhält man graphisch, wenn man $\lg_{10} X$ gegen $\lg_{10} (P_0/p^2)$ aufträgt $\lg_{10}(V_0)$ und damit das Mikroporenvolumen. Die Steigung der Geraden in der graphischen Darstellung soll gemäß $D = 2,303 \frac{K}{\beta^2} (RT)^2$ einen energetischen Einblick in das Geschehen vermitteln. Marsh und Lamond (44) haben sich sehr kritisch mit diesem Modell auseinandergesetzt. Es scheint, daß es sich eher um ein mathematisches Versuchsmodell handelt, dessen Übereinstimmung mit der Wirklichkeit bei Vorliegen von Typ I Isothermen von Fall zu Fall zu beweisen ist (hierzu siehe Messungen).

Kaganer (39) führte dieses Modell noch weiter zur Oberflächenberechnung, doch dürfte klar sein, daß, wenn das Porenvolumen noch umstritten ist, über die Oberfläche jede Diskussion noch zweifelhafter ist.

Zum augenblicklichen Stand der Wissenschaft kann man sagen, daß es nicht möglich ist, aus Typ I Isothermen echte Oberflächen zu berechnen. Das Beste, was man sich erhoffen kann, ist ein Abschätzen mittels nicht poröser Vergleichssubstanz. Das Porenvolumen läßt sich, vorausgesetzt die Gurvitsch-Regel gilt, innerhalb von 10 % Genauigkeit abschätzen.

Oberflächenbestimmung durch Adsorption aus Lösung:

Die Adsorption aus Lösung bietet gegenüber der Adsorption aus dem Gasraum den großen Vorteil der einfachen Durchführung. Dafür ist sie aber von theoretischer Seite auch wesentlich komplizierter. Einmal ist eine Fehlinterpretation durch konkurrierendes Lösungsmittel möglich, sodann liegt in Lösung die Möglichkeit der Solvatisierung vor, sodaß der Platzbedarf einer Molekel schlecht abzuschätzen ist. Eine weitere Komplikation ist noch die Orientierung der adsorbierten Moleküle. Es tritt auch sehr bald wegen der großen Molekülhüllen ein Molekularsiebeffekt auf. Selbst bei gut geeigneten Systemen ist eine Kalibrierung mittels Gasadsorption vonnöten. Zusammenfassend ist wohl zu sagen, daß sich diese Methode wenig zur Bestimmung der Oberflächen und der Poren eignet, aber für Vergleichsbestimmungen in der Praxis nützlich sein kann.

Oberflächenbestimmung aus Benetzungswärme:

Wenn ein entgaster Festkörper von einer Flüssigkeit benetzt wird, so wird Wärme frei. Diese wird meist mit positiven Vorzeichen geschrieben, obwohl dies thermodynamisch eher dem Gegenstück, der Wärme, die gebraucht wird, einen Festkörper von Flüssigkeit zu befreien, zustände.

$$H^i = H^L + H^{SO} - H^{SL}$$

H^{SL} = Enthalpie des Festkörpers
in Flüssigkeit

H^L = Enthalpie der reinen
Flüssigkeit

H^{SO} = Enthalpie des Festkörpers
in Vakuum

Für verschiedene Proben desselben Festkörpers, welche sich nur in der Oberfläche unterscheiden, wird die aufgenommene Anzahl der Moleküle proportional der Oberfläche sein.

$$H^i = h^i \cdot S$$

Hierbei ist h^i die Benetzungswärme pro Fläche des Festkörpers für eine gegebene Flüssigkeit. Deshalb kann man, wenn man h^i

kennt, für ein bestimmtes Festkörperflüssigkeitssystem den absoluten Betrag von S sehr schnell aus der Benetzungswärme errechnen. Die Anwendbarkeit dieser Methode zur Oberflächenbestimmung hängt von der Konstanz des Wertes h^1 ab. Dieser hängt meist sehr stark von der Porenart und den Herstellungsbedingungen ab. Für mikroporige Stoffe ergeben sich weitere Schwierigkeiten, die aus den Feldkräften der Poren resultieren. In diesem Moment wird es auch sehr schwierig, wenn nicht unmöglich, quantitative Aussagen zu machen. Von Vorteil ist aber die Anwendbarkeit sehr großer Moleküle, z.B. Silikone, die sich auf Grund ihres niedrigen Dampfdruckes nicht für Adsorptionen eignen. Es muß allerdings noch darauf hingewiesen werden, daß schon geringe Spuren von Verunreinigungen der Flüssigkeit das Ergebnis sehr verändern können. Aktivierter Poreneinlaß wirkt sich bei den Messungen der Benetzungswärme günstiger als bei den oben erwähnten Methoden aus. Die größere Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit und die relativ hohe Meßtemperatur sind hier entscheidend.

Diskussion der verschiedenen Oberflächen-
bestimmungsverfahren

Welche Schlüsse sind aus diesen Methoden für meine Probleme zu ziehen? Nun, ein Gutteil der hier aufgezählten Meßmethoden verbietet sich von selbst für meine Aufgaben. So kann ich wohl, abgesehen von der optischen Beurteilung von elektronenmikroskopischen Aufnahmen, diese wegen der Porosität der Teilchen nicht zur Oberflächen- und Porencharakterisierung verwenden. Die Röntgenmethode scheidet aus meiner Sicht auch aus, da sie die Porencharakterisierung verfälscht.

A. Renouprez (43) zeigte, wie groß solche Fehler trotz des großen Rechenaufwandes werden können. Die Strömungsmethode und das Quecksilberporosimeter sind wegen zu enger Poren ungeeignet für meine Substanzen.

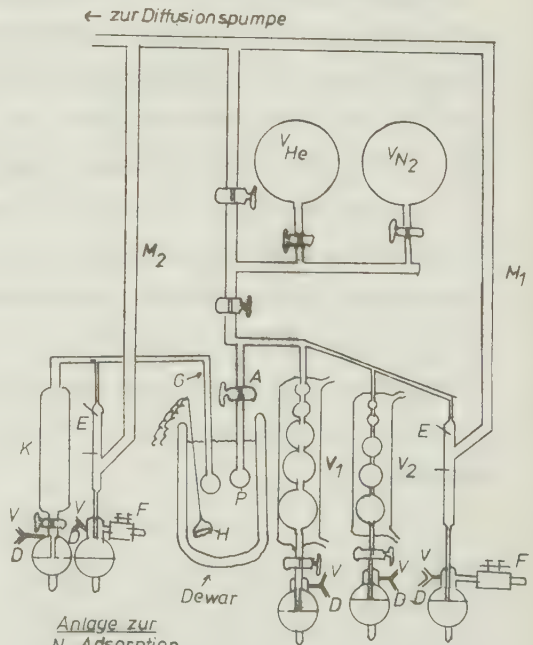
Für mich sind die Adsorptionsmethoden vielversprechender. Die Gültigkeit der Modell-Annahmen wird sich noch zeigen müssen, doch ist hier wenigstens mit Ergebnissen zu rechnen. Die Oberflächenbestimmung durch Adsorption aus Lösung wird wieder wegen der oben beschriebenen Komplexität abzulehnen sein. Die Benetzungswärme-Methode könnte jedoch gute Ergänzungen zu den Adsorptionsmethoden bieten. So habe ich mich nur auf die Adsorptionsmethoden und die Benetzungswärme beschränkt und weitere Charakterisierung mit Röntgenfeinstrukturaufnahmen (zur Vermessung der Kristallite) durchgeführt.

Beschreibung der Apparaturen zur Messung von Adsorptionen

Die unterschiedlichen Eigenschaften der angewandten Adsorptive und die verschiedenen Gesichtspunkte der Aufgabenstellung brachten es mit sich, daß recht unterschiedliche Meßsysteme benützt wurden. Es waren dies die volumetrische Apparatur nach G. Joyner, die Quarzfederwaage nach Mc Bain, die Mikrowaage nach Gast und die Schwebewaage nach Gast.

Die Stickstoffadsorption

Die Proben werden in einer separaten Hochvakuumanlage vorentgast, zurückgewogen und dann erst an die Adsorptionsapparatur angeschlossen und bei 150°C nochmals entgast. So konnten Einwaagefehler vermieden werden. Zur Messung der Stickstoffadsorption benutzte ich eine volumetrische Apparatur, wie sie von G. Joyner beschrieben wird (70). Mit ihr werden statische Adsorptionsgleichgewichte durch $p \times V$ -Messungen ermittelt. Die Apparatur enthält 2 x 5 kalibrierte und auf 23°C thermostatisierte Glaskugelvolumen und ein Quecksilbermanometer. Das Probengefäß P ist mittels Hahn A an das System angeschlos-



Anlage zur
N₂ Adsorption
Zeichnung Nr. 25

Zeichenerklärung nächste Seite

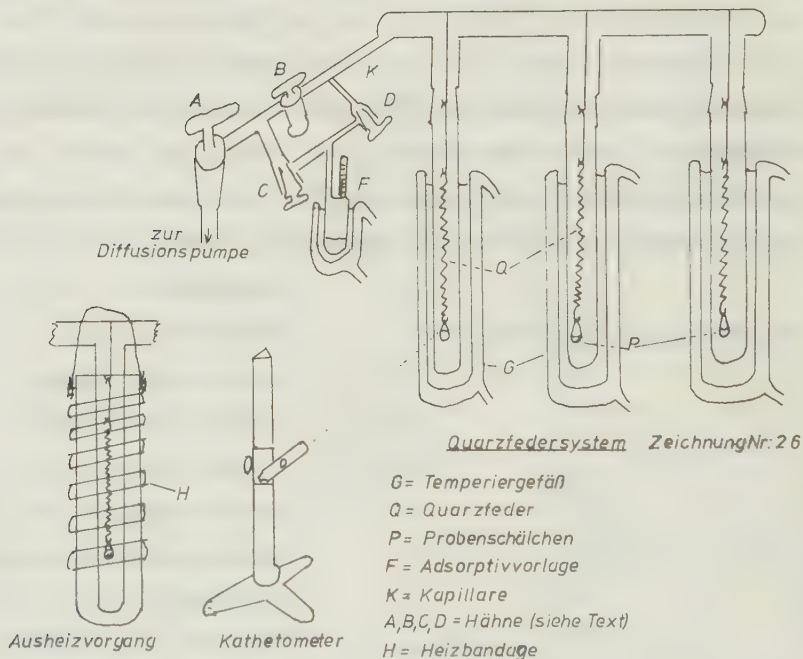
sen. Das Volumen V_0 des Rohrsystems außerhalb der Kugeln und das Volumen des Probengefäßes V_p können mit Helium ermittelt werden. Zunächst wird dann bei geschlossenem Hahn A eine Menge Stickstoff V_N , die man in das System läßt, bestimmt. Nun kann man den Hahn A zur gekühlten Probe (-196°C) öffnen. Nach Erreichen des Gleichgewichtes wird durch Messung des Druckes (Kugelvolumen ist bekannt) das nicht adsorbierte Restgas bestimmt. Das Manometer wurde mittels Kathetometer abgelesen. Die Temperatur der Probe wird über ein Gasthermometer, das mit Stickstoff gefüllt ist, gemessen. Zur besseren Temperaturkonstanz wurde am Boden des Kühldewars ein Heizwiderstand H angebracht, der ein kontinuierliches Verdampfen und so eine gute Thermostatisierung gewährleistet. Die wichtigsten Teile der Apparatur sind in der Zeichnung dargestellt.

	P	= Probengefäß
Erklärung zur Zeichnung:	H	= Heizwiderstand
	V_1, V_2	= kalibrierte Volumen
	M_1, M_2	= Quecksilbermanometer
	V_{He}, V_{N_2}	= Gasvorratsbehälter
	G	= Gasthermometer
	F	= Feinregelung des Meniskus
	E	= Elektrokontakte zur Einstellung des Meniskus
	K	= Kompressionsvolumen
	D	= Druckleitung
	V	= Vakuumleitung

Messungen mit der Quarzfederwaage

Zur Ermittlung der Molekularsieveigenschaften benutzte ich die von Mc Bain beschriebene Quarzfederwaage (71). Diese ermöglicht eine von Elektronik unabhängige Messung. Der Vorteil

dieses Verfahrens ist besonders bei lang andauernden Meßreihen unter gleichen Bedingungen zu schätzen. Es können keine Spannungsschwankungen der Registriervorrichtung oder die oft nicht zu vernachlässigende Nullpunktsdrift auftreten. Nachteilig wirkt sich dieses nicht kontinuierliche Meßverfahren nur bei schnellen Vorgängen aus, deren Kinetik dann nur punktförmig erfaßt werden kann.

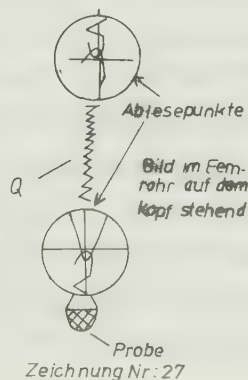


Die Probe P (etwa 100 mg) hängt an einer Präzisionsquarzfeder Qu (Hersteller Worden Quartz Products, USA), die ihrerseits durch Glasfäden an der Apparatur haftete. Die Auslenkung der Quarzfeder ist innerhalb gewisser Grenzen proportional der Belastung. Nachteilig kann sich auf Grund der starken Temperatur-

abhängigkeit des Elastizitätsmoduls und damit der Federdehnung eine Abweichung von der Meßtemperatur auswirken. Aus diesem Grund wird die Probe meist mitsamt der Feder mittels Thermostat und Temperiergefäß G auf Meßtemperatur (25°C) gehalten.

Vor Beginn der Messungen werden die Federn mit Hilfe von Gewichten kalibriert, sodaß man später einer Auslenkung an Hand der Eichgeraden eine Gewichtsänderung zuordnen kann. Hat man die Nulldehnung (Feder nur mit leerem Schälchen belastet) auch ermittelt, so kann man, vorausgesetzt es wird am Meßsystem nichts verändert, direkt nach der Beschickung mit der Probe die Einwaage bestimmen. Diese ist, noch dazu, da sie im Vakuum gemessen wird, auftriebsfrei und frei von Fehlern durch adsorbierte Gase. Aus der Steigung der Eichgeraden läßt sich die Empfindlichkeit der Feder errechnen. Aus dieser und der Einwaage läßt sich viel bequemer und genauer die Isotherme ermitteln als beim Punkt-für-Punkt Ablesen aus der Eichkurve. Die Auslenkung der Feder wird mittels eines Kathetometers (Spindler & Hoyer) durch Anpeilen zweier Meßpunkte an der Feder bestimmt. Das System ist durch das Anpeilen des oberen und unteren Endes der Feder unempfindlich gegen Verschieben oder Verrücken.

Die Empfindlichkeit des Systems wird in erster Linie durch die Eigenschaften der Federn vorgegeben. Die von mir gewählten Federn zeigten meist bei einer Gewichtsänderung von 100 mg eine Ausdehnung um 5 cm. Das Kathetometer ermöglichte mit Hilfe eines Nonius die einwand-



freie Ablesung von 0,02 mm. Die Ungenauigkeit der Ablesung dürfte aber, da zweimal abgelesen wurde (oben und unten), bis zu maximal 0,05 mm betragen, sodaß eine Gewichtsänderung von minimal 0,1 mg ablesbar war.

Es wird sehr schnell auch der Gedanke an eine Auftriebskorrektur kommen. Doch wie wir sicher an dem extremen Beispiel Tetrachlorkohlenstoff sehen werden, ist selbst hier der Auftrieb praktisch zu vernachlässigen.

Angenommenes Volumen von Schale, Feder u. Probe $1/4 \text{ cm}^3$
 CCl_4 Molgew. 153

$$1 \text{ Mol} = 22,414 \text{ l (760 Torr)}$$

$$1/4 \text{ cm}^3 (760 \text{ Torr}) = 1,7 \text{ mg}$$

$$\text{Dampfdruck } \text{CCl}_4 \text{ bei } 25^\circ\text{C} = 98 \text{ Torr}$$

$$1/4 \text{ cm}^3 (98 \text{ Torr}) = \underline{0,22 \text{ mg}}$$

Bei einer tatsächlichen Gewichtsänderung von etwa 80 mg sollte dies nicht ins Gewicht fallen.

Die Messung wurde zweckmäßigerweise wie folgt vorgenommen: Beschicken der Probenschale - Verschließen des Systems - langsames Abpumpen über geöffnetem Hahn A, C und D. Anstelle der Adsorptivvorlage F war das System durch einen Stopfen verschlossen. Hahn B war noch geschlossen. Die Kapillare K ermöglichte so ein relativ rasches Vorgehen ohne die Gefahr des Verstaubens der Probe, was bei diesen feinteiligen Substanzen immer zu befürchten ist.

Der Entgasungsvorgang wurde mittels eines McLeod-Drehmanometers kontrolliert. Erst nach Erreichen des Endvakuums $< 10^{-4}$ Torr wurde Hahn B geöffnet. Nun konnte die Probe auch mit einem mit Heizbandagen umwickelten Glasrohr ausgeheizt werden (200°C).

Die Entgasung erfolgte prinzipiell über Nacht (14 Std.). Am nächsten Tag wurde die Heizbandage entfernt, Hahn C und D geschlossen und die gefüllte Adsorptivvorlage anstelle des Stopfens angebracht.

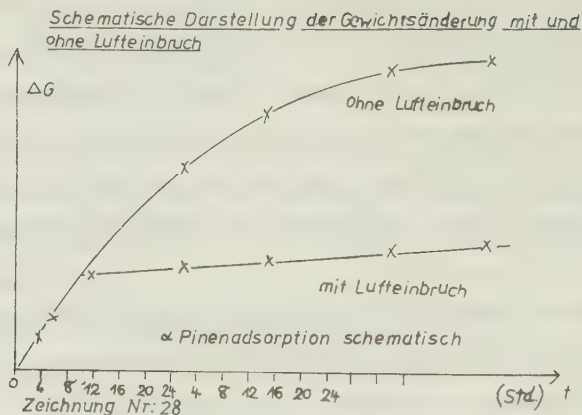
Das Adsorptiv wurde eingefroren (flüssiger Stickstoff) und die Vorlage evakuiert (Hahn B und D geschlossen, Hahn A und C auf). Danach wurde Hahn C wieder geschlossen und das Adsorptiv aufgetaut. Der Vorgang wurde mehrmals wiederholt, auf diese Weise konnte ich relativ sicher Luft aus der Vorlage und dem Adsorptiv entfernen. Diese Luft würde die Diffusion der schweren Adsorptivmoleküle behindern.

Das Adsorptiv wurde dann mittels Kryostat und Kühlmantel F auf die gewünschte Temperatur gebracht. So gelang es, einen definierten Dampfdruck vorzugeben. Der Dampfdruck wurde an Hand von Tabellen berechnet (²⁷). Nachdem die Einwaage im Vakuum bestimmt wurde, konnte jetzt durch Öffnen von Hahn C, D und B und Schließen von Hahn A das System unter Adsorptivdampf gesetzt werden.

Es wurde nun in Abständen von ca. 8 bis 10 Stunden die Auslenkung der Feder bestimmt. Zur Erreichung des Gleichgewichtswertes wartete ich bis die Auslenkung 24 Std. konstant blieb. Es wurde sodann die Temperatur der Adsorptivvorlage verändert und der nächste Meßpunkt angegangen. War das Gleichgewicht erst nach längerer Zeit zu erreichen, dann war es unerlässlich, sich den zeitlichen Verlauf aufzuzeichnen. Nur so ließ sich das echte Gleichgewicht von Scheinwerten, die auf Diffusionsbehinderung durch Lufteinbruch beruhen, unterscheiden.

War solch ein Lufteinbruch geschehen, was man meist auch an Rissen im Schliffett erkannte, so war die Messung abzubrechen und zu wiederholen. Es erwies sich als zweckmäßig, das ganze System in einem temperaturgeregelten Luftstrom zu halten. So konnten Risse im Schliffett vermieden werden. Bei höheren Meßtemperaturen und sehr langen Meßvorgängen half dann oft nur noch der zeitraubende Ausweg über verschmolzene Apparaturen

mit Glaseinschlagventilen.



Adsorptionsmessungen an der Mikrowaage

Eine Reihe von Adsorptionsmessungen (CO_2 , H_2O , He, N_2) wurde an einer Mikrowaage der Firma Sartorius Typ 4112 ausgeführt (73). Das Gerät hat eine maximale Belastbarkeit von 2 g. Die Gewichtsmessung erfolgt elektrisch. Die Auslenkung des an Spannbändern aufgehängten Waagebalkens verstimmt über die Indikatorspule einen HF-Kreis. Der zur Kompensation nötige Strom versorgt eine zweite Spule und ist ein Maß für die Last. Der Balken ist so immer in der Nullage. Die Gewichtsablesung fand an einem Zeigerinstrument und einem Kompensationsschreiber statt. Es können elektrisch Gewichte gegenkompensiert werden. Die Anzeigegenauigkeit der Waage ist mit 10^{-6} g sehr groß. Ich legte deswegen äußersten Wert auf eine schwingungsfreie Lagerung der Waage.

Auf Grund der großen Empfindlichkeit ist auch ein sehr gutes Vakuumsystem vonnöten. Das System sollte vor allem frei von organischen Dämpfen sein, da Carbidkohlenstoffe sehr gute Adsorptionsmittel sind. Das Vakuumsystem bestand aus einer zweistufigen Motorpumpe, die zu Vermeidung von Schwingungen über einen Metall-Faltenbalg und nachfolgender Kühlfalle mit der

Anlage verbunden war. Außerdem war über ein T-Stück eine Ionen-Getterpumpe angeschlossen. Die ganze Anlage ist von der Kühlfalle ab fettfrei. Es wurden Leybold-Kleinflansche, Leybold-Ventile und gläserne Vakuumhähne mit Teflondichtung der Firma Young (Acton, England) benutzt. Auf diese Weise konnte bei laufender Pumpe ein Vakuum besser als 10^{-6} Torr erreicht werden.

Zur Druckmessung waren verschiedene Systeme eingebaut:

1. Eine Penning-Kaltkathodenröhre für den Hochvakuumbereich
2. Ein Baratron-Präzisionsdifferenzdruckmeßgerät für den eigentlichen Meßbereich von 10^{-2} bis 1000 Torr
3. Ein LKB-Autovac zur Kontrolle des Vorvakuums.

Die Adsorptivmenge wurde vorgegeben und der Druck über das Baratron bestimmt. Die Probe (etwa 50 mg) wurde entweder mit einem Thermostaten NB-8/17 (Lauda), einem Kryostaten TUK30D (Lauda) oder durch ein Methanoltrockeneisgemisch thermostatisiert.

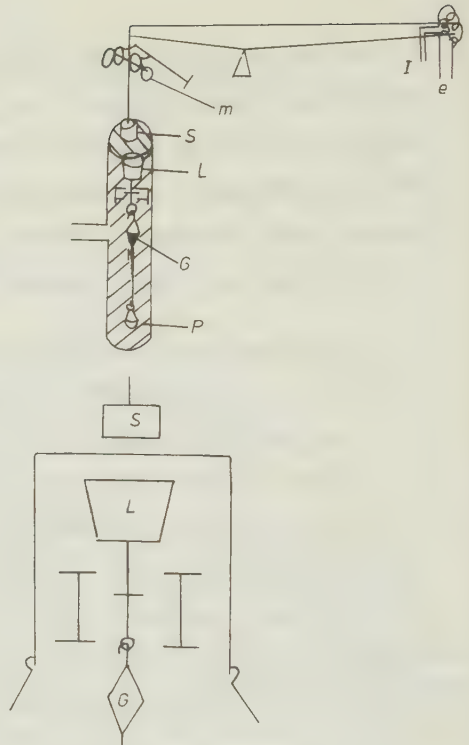
Die Schwebewaage

Das oben beschriebene Verfahren der Adsorptionsmessungen mit Quarzfederwaagen ermöglicht ein diskontinuierliches, punktförmiges Messen. Interessiert die Kinetik, so wird man, zumal bei schnellen Vorgängen, so nicht zum Ziele kommen. Hier hilft die Schwebewaage. Bei diesem System handelt es sich um eine magnetische Schwebewaage 4201 der Firma Satorius. Die Meßvorrichtung besteht aus einer Balkenwaage mit elektrischer und mechanischer Gewichtsbelastung. Die Gewichtsanzeige kann entweder an einem Zeigerinstrument oder an einem mitlaufenden Kompensationsschreiber abgelesen werden. Die motorische Gewichtsweitschaltung ermöglicht das Arbeiten bei großer Empfindlichkeit auch über Nacht. Durch die kontinuierliche Registrierung ist es hier leicht möglich kinetische Messungen anzustellen. Die Meß-

genauigkeit der Waage liegt bei 0,05 mg bei 30 g Belastung. Das eigentlich Neue, das dem System den Namen gab, ist ein Steuermagnet, der einen zweiten Lastmagneten in der Schwebe hält, an dem die Probe hängt. Das System erlaubt, den glasgekapselften Lastmagneten in einer Vakuumanlage unterzubringen. So ist es möglich Gewichtsänderungen von einigen Milligramm bis in die Größenordnung von 10 g selbst in aggressiven Medien zu verfolgen.

Die elektronische Raffinesse des Systems bringt leider auch eine gewisse Störanfälligkeit mit

sich. So ist auf exakte Thermostatisierung des Waagengehäuses zu achten. Der Lastmagnet muß einen gewissen Ruheabstand vom Steuermagneten haben, damit er sich einmal von ihm trennen läßt, zum andern aber auch von ihm hochgezogen werden kann und zu einem stabilen Schwebezustand ohne Anstoßen kommen kann. Speziell das Schleifen und Hängenbleiben einiger Teile des Waagensystems ist noch nicht sehr geschickt verhindert. Auch ist trotz exakter Thermostatisierung oft ein Abweichen der Schwebeautomatik



- m* = mechanische Gewichtsauflage
- e* = elektrische Gewichtskompens
- I* = Indikatorspule
- S* = Steuermagnet
- L* = Lastmagnet
- G* = glasummantelter Balast
- P* = Probenschälchen

Zeichnung Nr:29

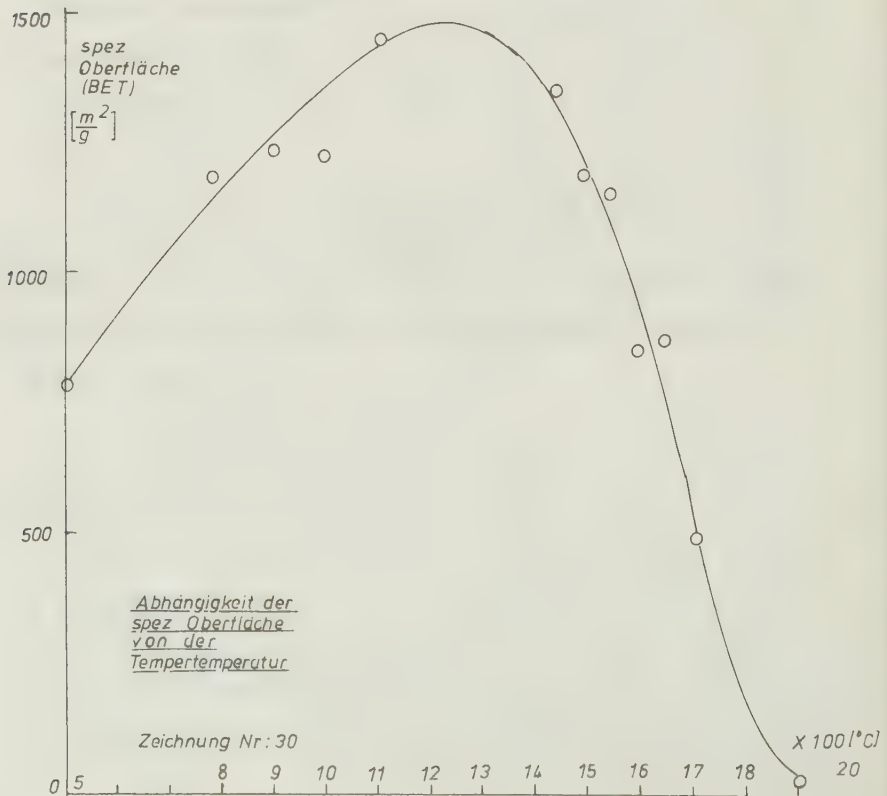
und damit eine Gewichtsänderung aus der Null-Lage zu beobachten. Die Elektronik erfordert auch eine gute Luftkühlung, dies führte innerhalb von zwei Jahren zu einem totalen Verschmutzen der Elektrokontakte an den Schalttasten, was bei nicht aggressiver Meßraumluft nicht vorkommen sollte. Da eine Mindestlast von 15 g nötig ist um den Lastmagneten im Schweben zu halten, wurde ein Zusatzgewicht G in Glas eingeschmolzen an den Magneten gehängt. Unter dem Zusatzgewicht hängt an einem Glasfaden das Probenschälchen (Einwaage etwa 100 mg). Da Magnet und Zusatzgewicht ein nicht zu vernachlässigendes Volumen (etwa 20 cm³) besitzen, muß der Auftrieb berücksichtigt werden. Dies geschieht am einfachsten durch eine Vergleichsmessung mit demselben Volumen. Die Begasungsapparatur ist ähnlich der bei den Mc Bain-Quarzfederwaagen. Die Druckanzeige erfolgt durch ein Absolutdruckmeßgerät der Firma Wallace & Tiernan (0 - 800 Torr, Empfindlichkeit 0,3 Torr).

Es sind in dieser Anordnung Messungen mit organischen Adsorptiven möglich. Bei der Mikrowaage würde das Arbeiten mit organischen Adsorptiven zum Quellen von Viton-Dichtungen führen. Die Dichtungen würden dann eine ständige Gasquelle darstellen.

Die Ergebnisse der Stickstoffadsorption

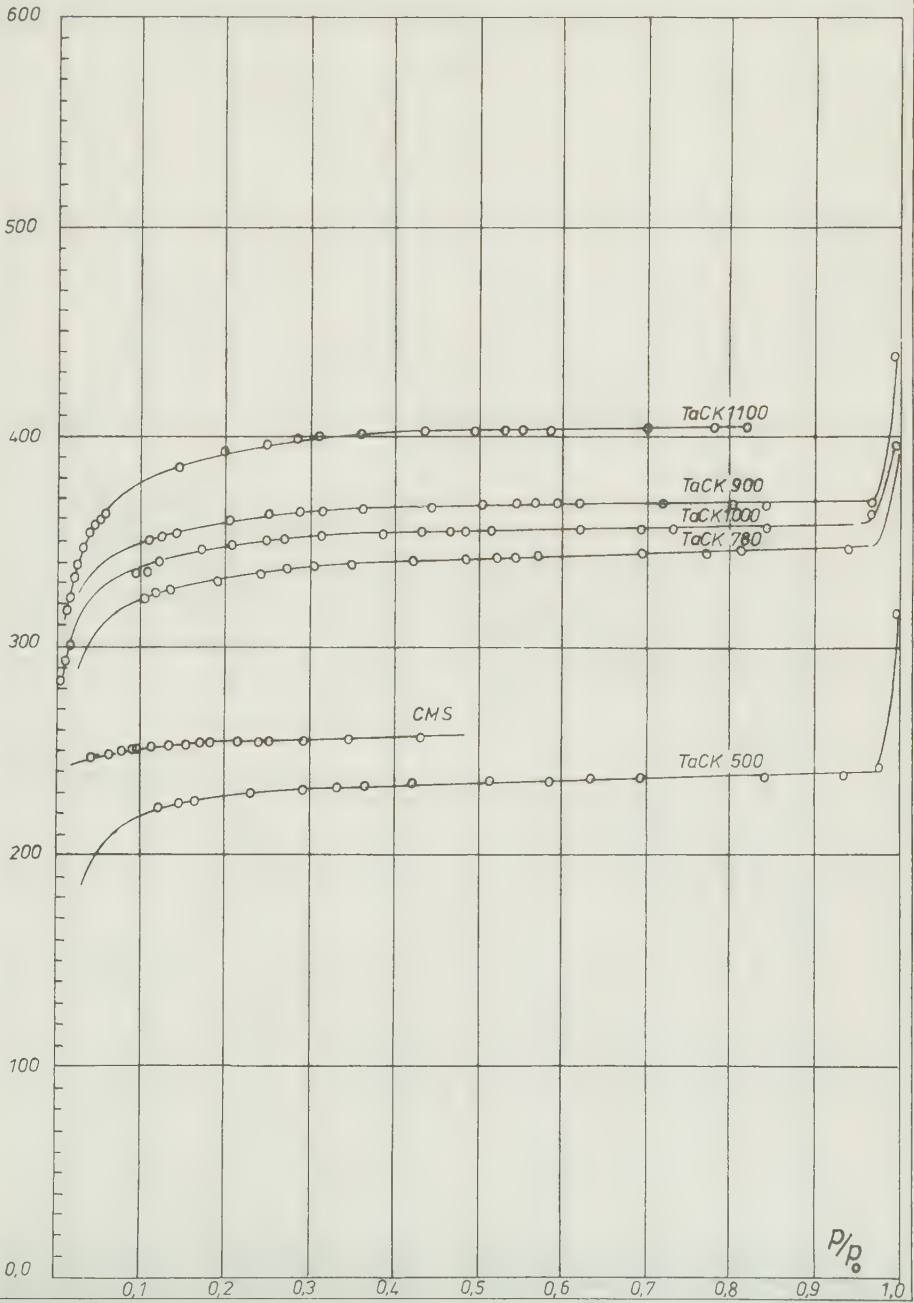
Es wurde, wie schon beschrieben, gasvolumetrisch gemessen. Die hier untersuchten Kohlenstoffe erwiesen sich alle, wie oben schon vermutet, als mikroporös im Sinne einer Typ I-Isotherme. Es wird sofort die Frage nach der Gültigkeit der BET-Gleichung auftreten. Diese wird von mikroporösen Stoffen nicht erfüllt. Es folgt daraus, daß die hier errechneten BET-Oberflächen nur fiktive Zahlen sind, die durch vermehrte Adsorption vorge-täuscht sind. Wir müssen uns dies bei der Betrachtung der Oberflächen stets vor Augen halten.

Die Oberflächen nehmen im Temperaturbereich von 500° - 1100° stetig zu. Eine mögliche Porenaufweitung könnte hier der Grund für die vermehrte Stickstoffadsorption sein.



Adsorption von Stickstoff bei -195°C

$\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\right]_{V_{ad}}^{(NTP)}$



Adsorption von Stickstoff bei -195°C

$\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\right] \text{ (NTP)}$

V_{ad}

600

500

400

300

200

100

0,0

TaCK1450HV

TaCK1500S

TaCK1550HV

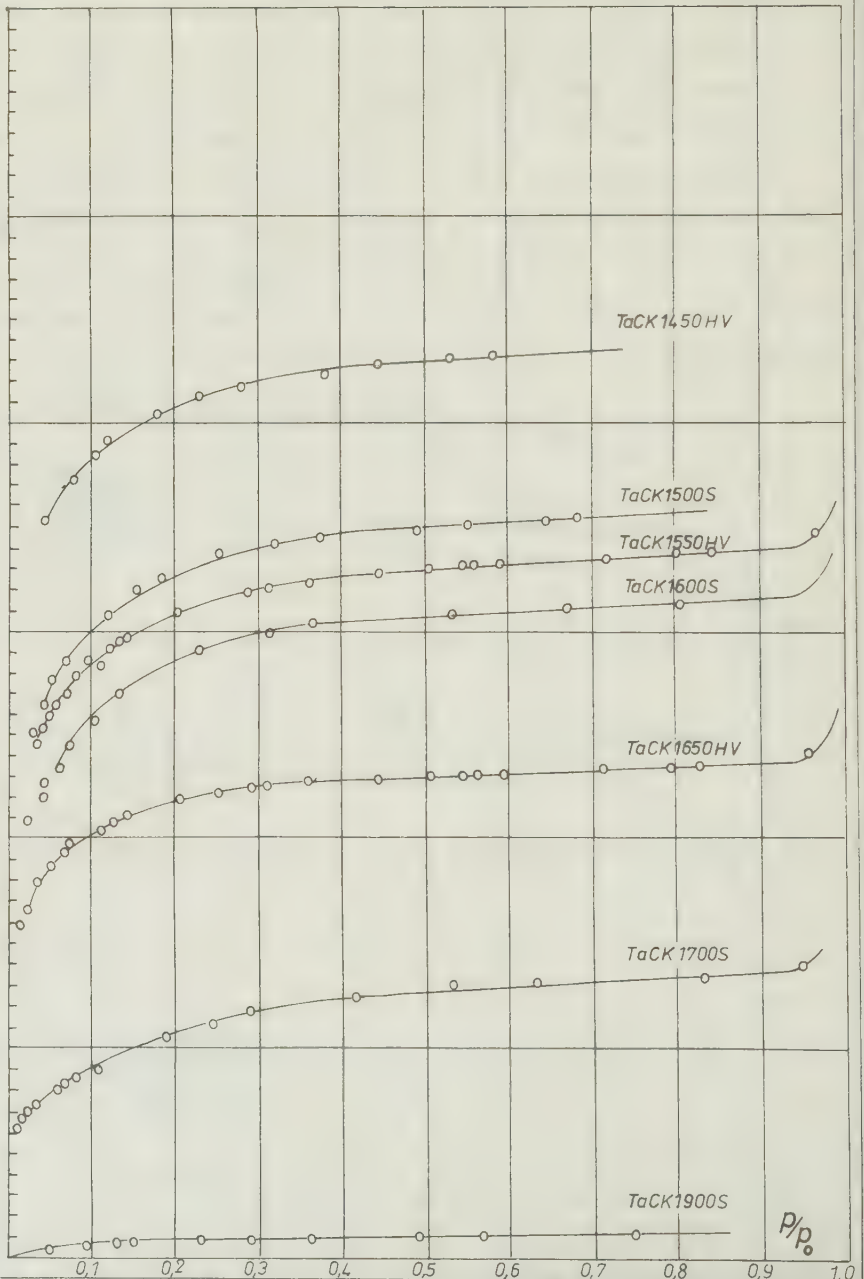
TaCK1600S

TaCK1650HV

TaCK1700S

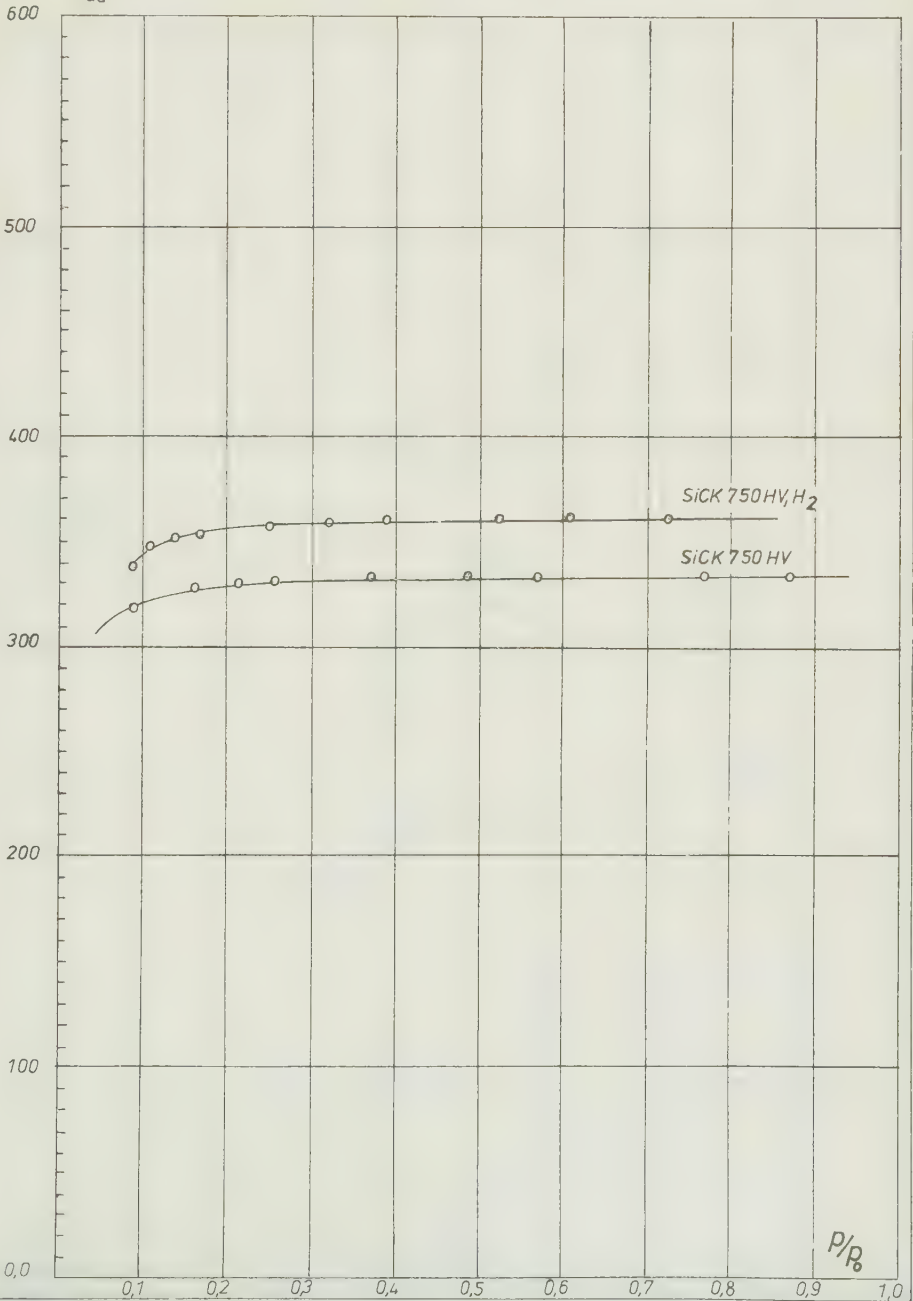
TaCK1900S

p/p_0



Adsorption von Stickstoff bei -195°C

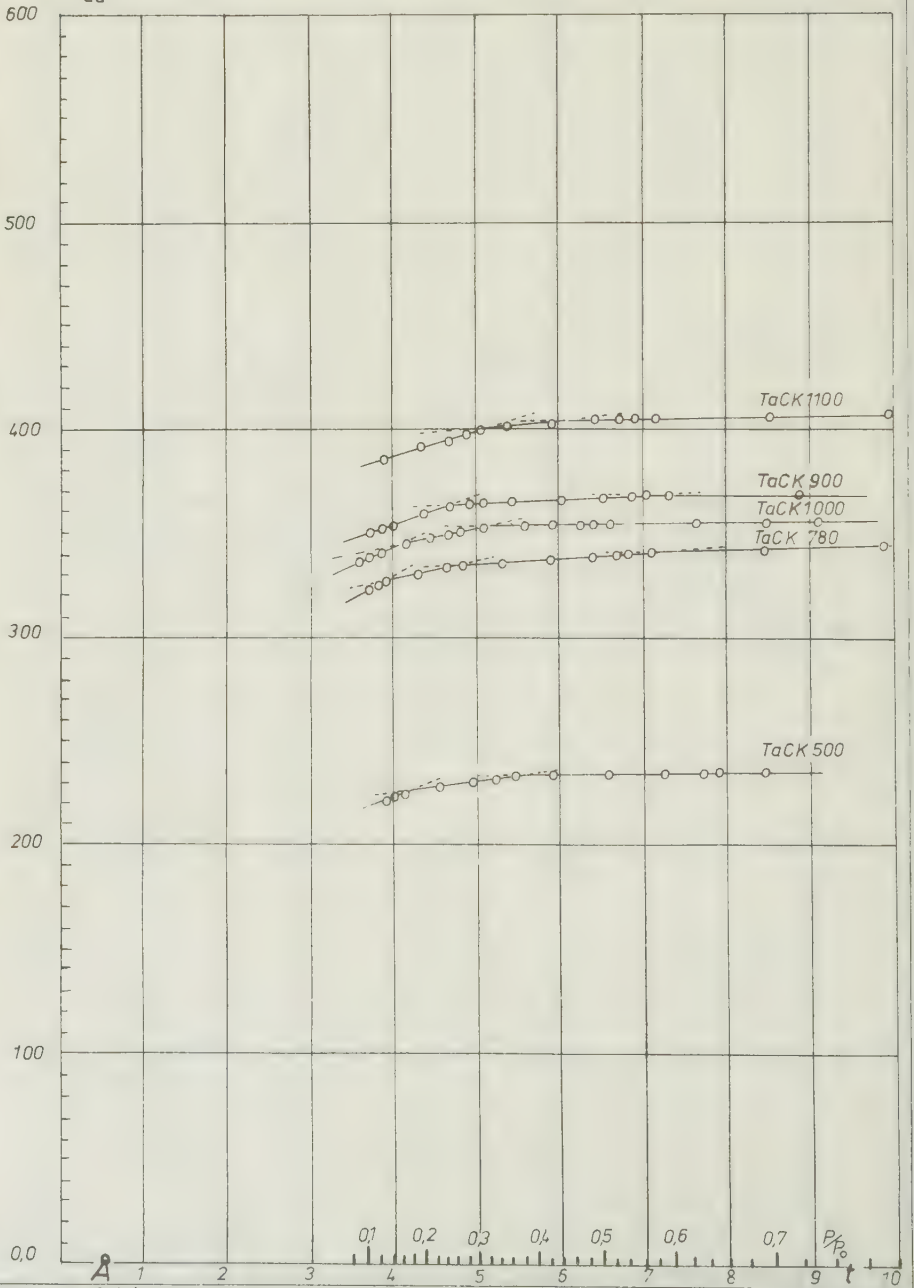
$\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\right] (\text{NTP})$
 V_{ad}



Stickstoffadsorption (-195 °C) als t - plot

$\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right] (NTP)$

V_{ad}



A

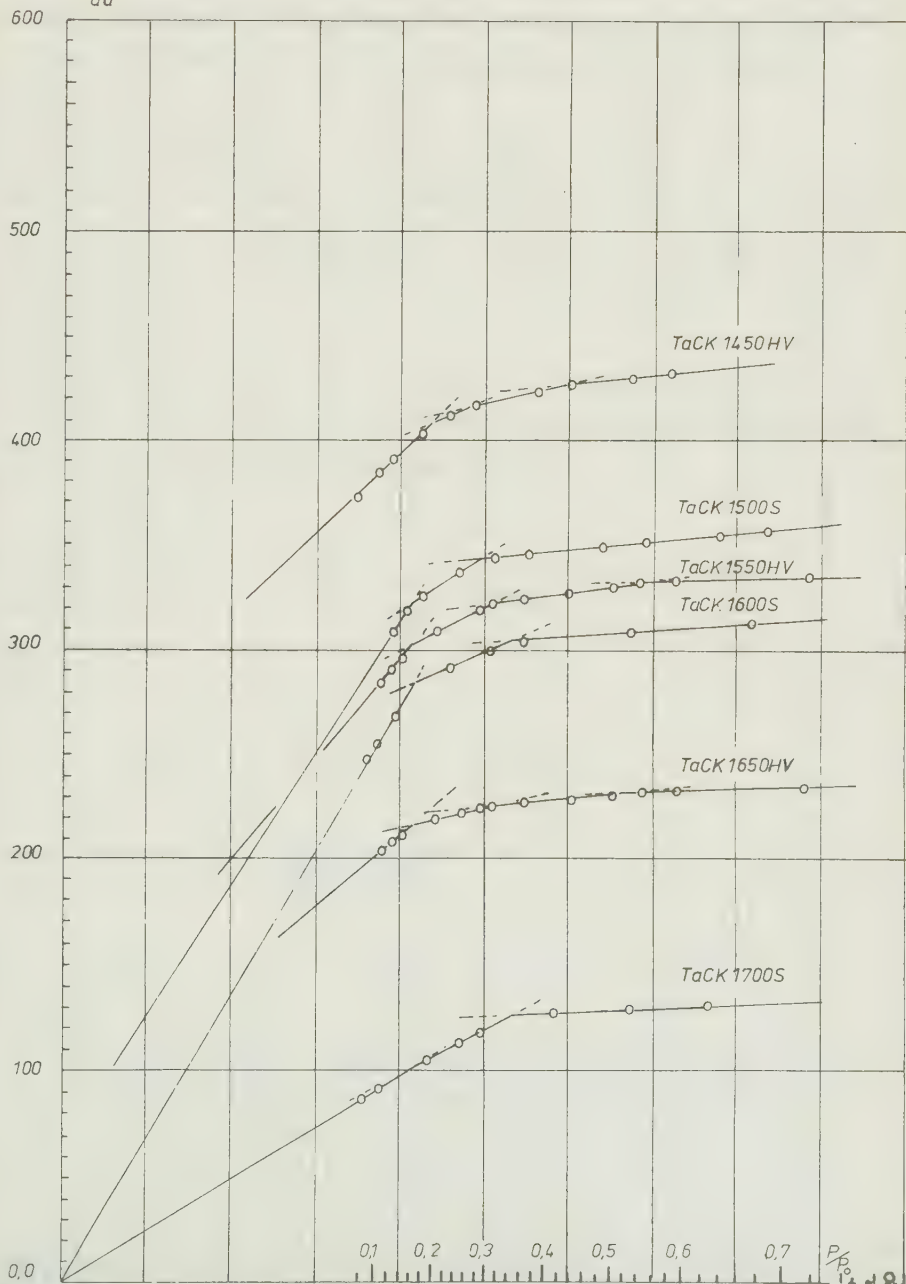
Zeichnung Nr 34

H H Warnecke

Stickstoffadsorption (-195°C) als t-plot

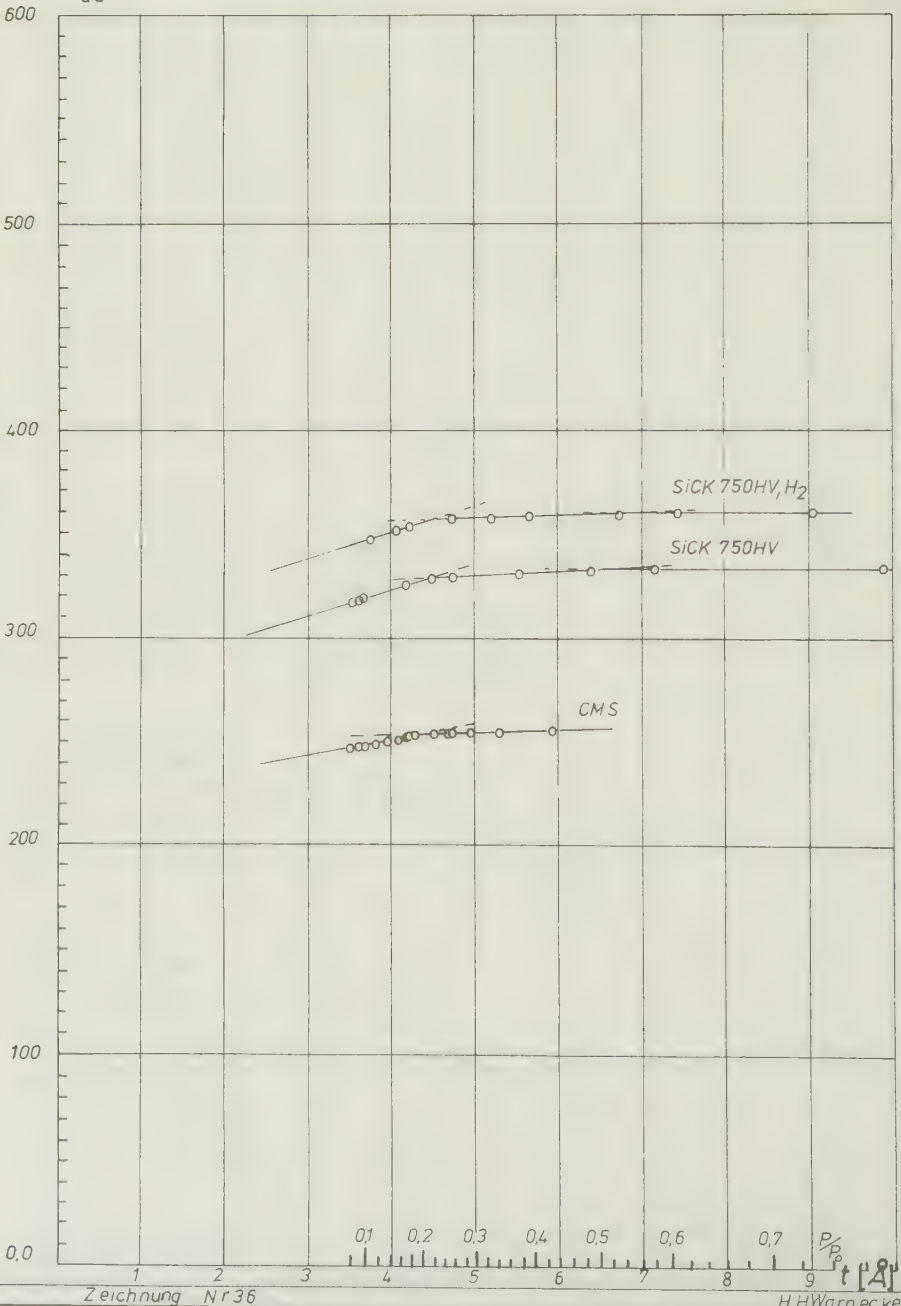
$\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\right] \text{ (NTP)}$

V_{ad}



Stickstoffadsorption (-195°C) als t-plot

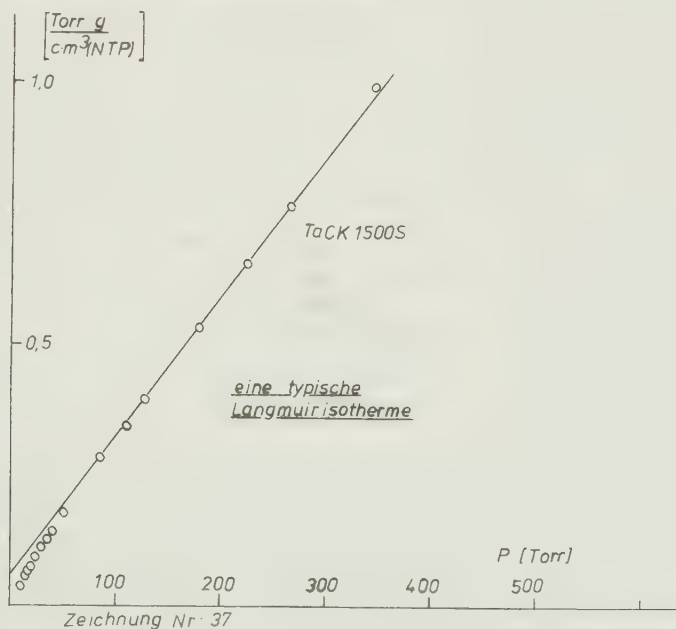
$\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\right] (NTP)$
 V_{ad}



Im Temperaturbereich $1450^{\circ} - 1550^{\circ}\text{C}$ ist eine langsame Abnahme der Oberflächen zu verzeichnen, die ab 1550°C immer stärker wird. Bei 1900°C ist schon nahezu die innere Oberfläche verschwunden. Wir erhalten hier den viel kleineren Wert der äußeren Oberfläche.

Die hier beobachteten Typ I-Isothermen bedingen aber noch eine andere Eigenschaft: Die Desorption wird sehr langsam (1 Std.) vor sich gehen. Eine Hysteresis wird jedoch in der Regel nicht beobachtet (39). Ich fand dies auch bei einigen Desorptionsmessungen bestätigt.

Ich prüfte auch die Anwendbarkeit der Langmuir-Gleichung. Doch wie zu erwarten war, wichen die Meßwerte im Bereich niedriger Drucke von der Langmuir-Geraden ab.



Mehr Aufschluß brachte das t-plot-Verfahren. Bei Anwendung dieses von De Boer (39, 74) entworfenen Modells sehen wir, daß vor allem bei den niedrig getemperten TaCK-Proben ($500^{\circ} - 1100^{\circ}\text{C}$) die Ausbildung der monomolekularen Stickstoffschicht schon bei

Werten $t < 3,4 \text{ \AA}$ gestört wird. Die zu erkennenden Poren ($r > 3,4 \text{ \AA}$) stellen auch einen relativ geringen Anteil am Gesamtporenvolumen dar. Die

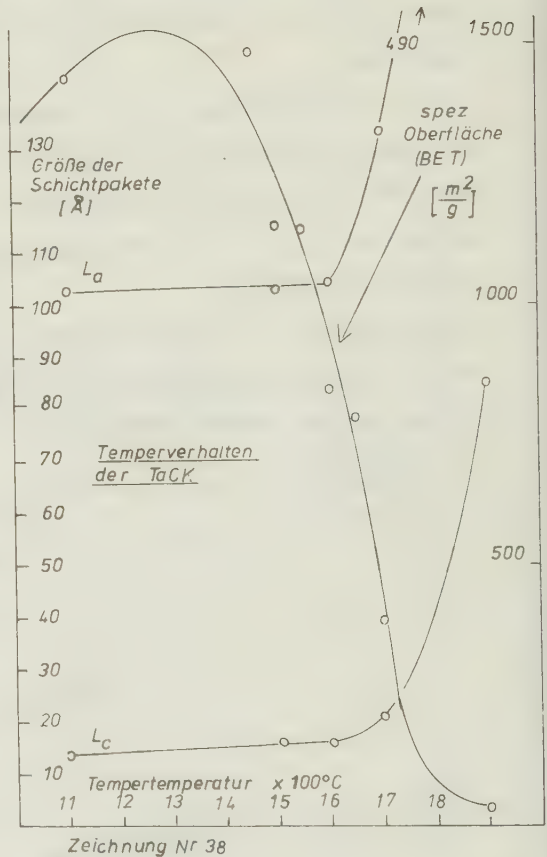
Anfangsteile des t-plots weichen nur recht wenig von der Horizontalen ab.

Die Proben, die höher als 1450°C getempert sind, zeigen in zunehmendem Maße eine Aufweitung der Poren. Der Ordinatenschnittpunkt des Anfangsteils des t-plots nähert sich auch immer mehr dem Ursprung. Die t-plots von TaCK 1600S und TaCK 1700S beginnen bereits dort. Dies läßt auf zunehmende Aufweitung der Poren schließen. Hierdurch ist aber noch nichts über die Form der Poren gesagt.

Zu bemerken ist ferner

das etwas andere Adsorptionsverhalten der nach verschiedenen Verfahren getemperten Proben. So beginnt der t-plot der bei Sigri getemperten Kohlenstoffe schon teilweise im Ursprung, während bei den im Hochfrequenzofen getemperten Proben der t-plot bei wesentlich höheren Werten die Ordinate schneidet. Dies erklärt auch die Adsorptionseigenschaften.

Es ist schade, daß wir unsere Porenanalyse nicht in dem Bereich



unter $3,4 \text{ \AA}$ erstrecken können, denn hier ist das eigentliche, für uns interessante Gebiet. (Es gibt kein gutes Verfahren für Mikroporen.)

Der Vergleich der B.E.T.-Oberfläche der TaCK Temperreihe mit den aus dem vorhergehenden Kapitel erhaltenen L_a - und L_c -Werten liefert uns schon einen Einblick in das Tempergeschehen. Eine kurze Überschlagsrechnung bringt uns den Zusammenhang der L_c -Werte und der Oberfläche.

Eine Schicht Kohlenstoff mit einer Dicke von $15 \text{ \AA}$ hätte danach eine Oberfläche von $590 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Schicht von $20 \text{ \AA}$ eine von $440 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine von $85 \text{ \AA}$ eine von $105 \text{ m}^2/\text{g}$. Die gemessenen spezifischen Oberflächen (nach B.E.T.) der TaCK 1500S und TaCK 1100 liegen weit über den hier errechneten theoretischen Werten. Dies ist auf Persorption zurückzuführen. Die errechneten Werte decken sich aber mit den gemessenen der TaCK 1600S und TaCK 1700S recht gut. Wir sehen hier also einen direkten Zusammenhang zwischen dem Anwachsen der L_c -Werte und dem Absinken der B.E.T.-Oberfläche beim Tempern.

Eine Änderung des Porenvolumens durch den verbliebenen Rest von Metall-Carbid und Metall-Chlorid ist verhältnismäßig gering. Selbst bei der TaCK 500 macht dieses Volumen von anorganischen Stoffen, wenn man ihnen die Dichte des TaCl_5 ($3,68 \text{ g/cm}^3$) zugrundelegt, $0,035 \text{ cm}^3/\text{g}$ aus (bei TaCK 900 entsprechend $0,015 \text{ cm}^3/\text{g}$, bei TaCK 1500S entsprechend $0,004 \text{ cm}^3/\text{g}$). Wenn man den anorganischen Bestandteilen eine höhere Dichte, etwa die des Carbids, zugrundelegt, so fällt das Volumen noch geringer aus. Diese Überlegung sagt allerdings nichts darüber aus, ob die Poreneingänge durch diese Verbindungen eingeengt sind.

Die Heliumadsorption

Verschiedentlich sind in der Literatur mikroporöse Kohlenstoffe beschrieben worden, die Helium adsorbieren (55,76). Da eine mögliche Heliumadsorption meine Stickstoffadsorption stark beeinträchtigen würde (die Volumen werden mit Helium bestimmt), war es von immensem Interesse hier Klarheit zu schaffen. Die Messung einer Heliumadsorption an meiner Mikrowaage war wohl die beste Prüfung auf Dichtigkeit während der Messung, die ich bisher sah. Ich glaubte nie ganz an eine Heliumadsorption und war deswegen skeptisch, als ich eine Gewichtszunahme feststellte. Erst durch den Umbau des Gaseinlaßteils konnte ich meine Erwartung bestätigt sehen. Durch Messung an TaCK 1550HV, TaCK 1650HV, TaCK 1500S und TaCK 1600S, SiCK 750HV, H₂ und CMS konnte ich zeigen, daß schon durch geringe Spuren von Luft, die in das System gelangen, eine Gewichtszunahme zu verzeichnen ist. Nach dem Umbau des Systems gelang es mir, bei 0°C nur Gewichtsabnahmen infolge von Auftrieb zu messen. Ich ließ nach und nach von 0,6 - 400 Torr Helium in das System. Nach dieser Messung kühlte ich die Probe noch auf -196°C und konnte auch jetzt keine Gewichtszunahme beobachten.

Kohlendioxidadsorption und Auswertung nach Dubinin und Raduschkewitsch

Verschiedentlich wurden mikroporöse Stoffe in der Literatur nach Dubinin charakterisiert (siehe Kapitel "Untersuchung von Oberflächen und Porosität"). Vergleichende Untersuchungen mit dem B.E.T.-Verfahren und elektronenoptische Bestimmungen zeigten, daß die nach Dubinin erzielten V₀-Werte die Substanzen oft besser charakterisieren (44,54). Hierdurch ermuntert machte ich mich auch daran die CO₂-Isothermen zu messen, um sie nach Dubinin auszuwerten.

$$\lg_{10} X = \lg_{10} (V_o) - D \left(\lg_{10}^2 \frac{p_o}{p} \right)$$

X = Adsorbierter Betrag

V_o = Mikroporenvolumen

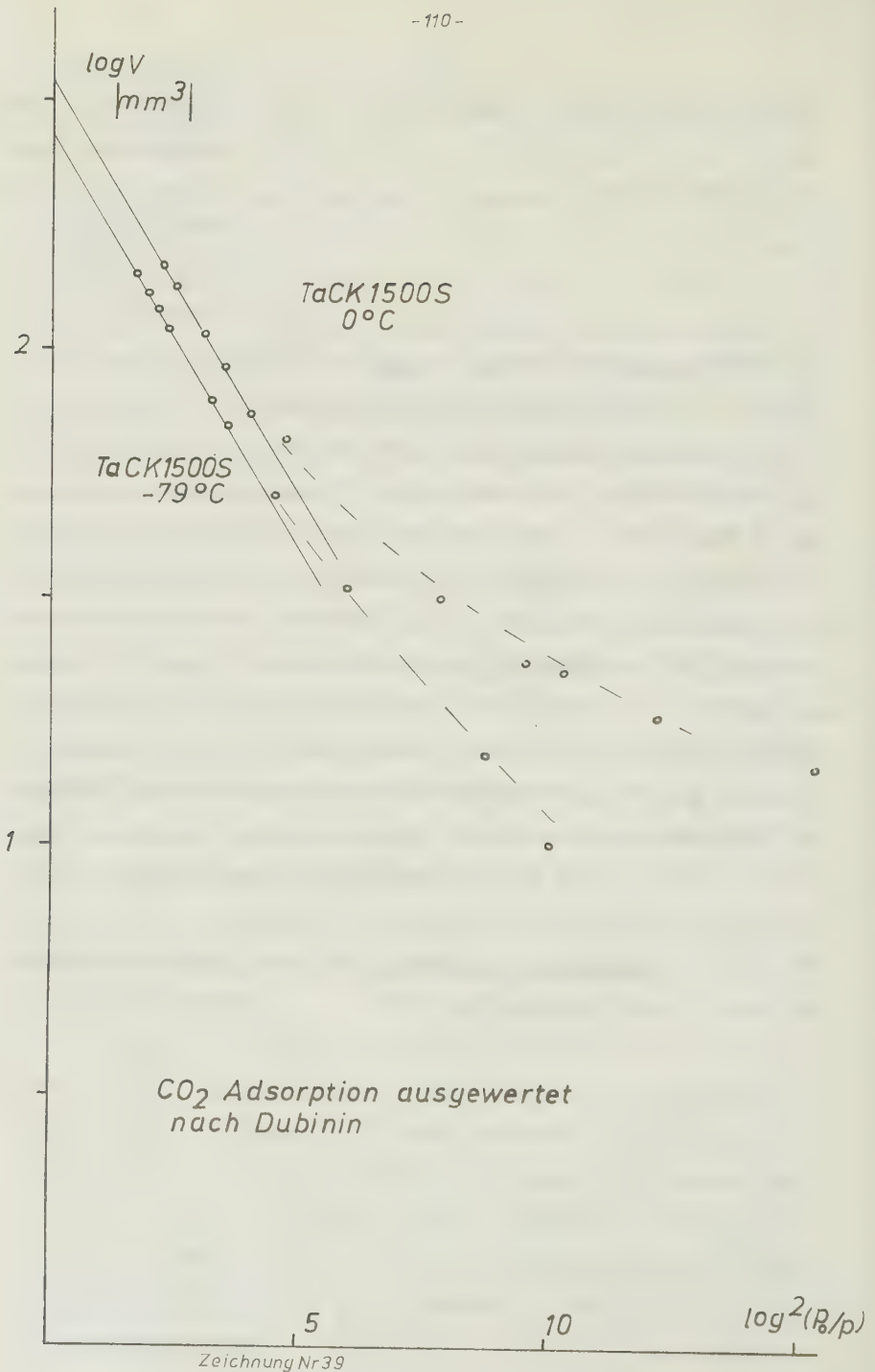
$$D = 2,303 \frac{K}{2} (RT)^2$$

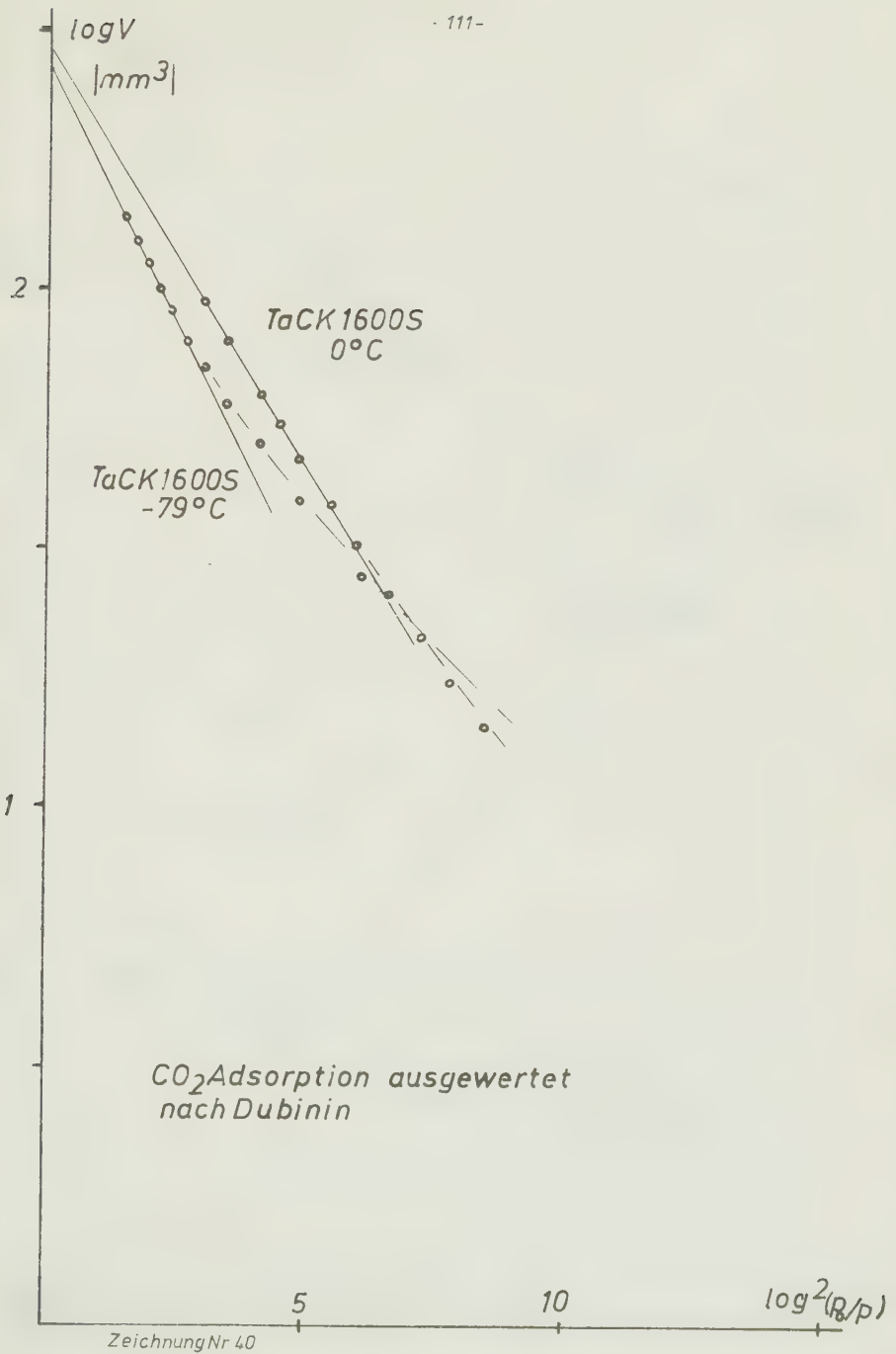
D = Maß für die Porengrößenverteilung

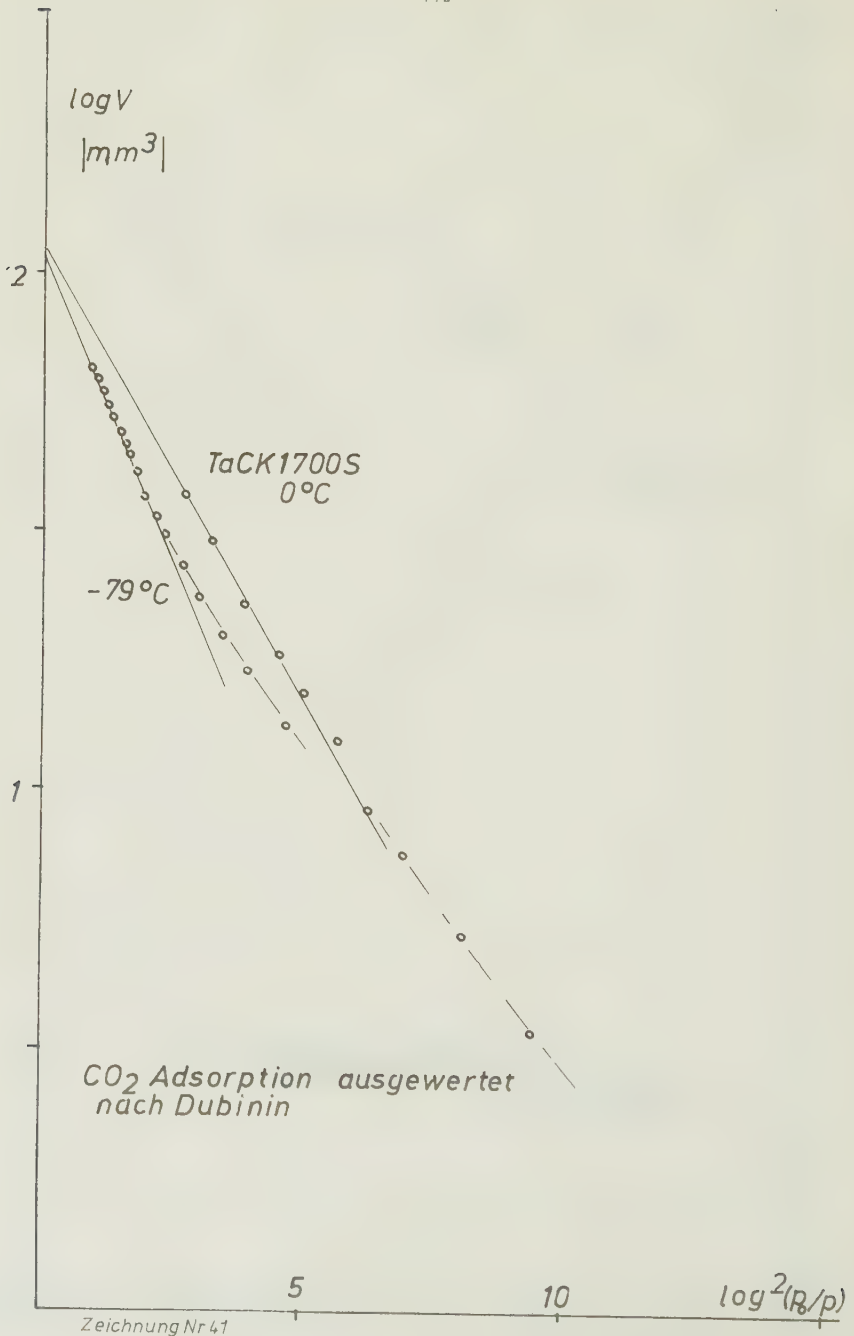
β = Shifting-Faktor

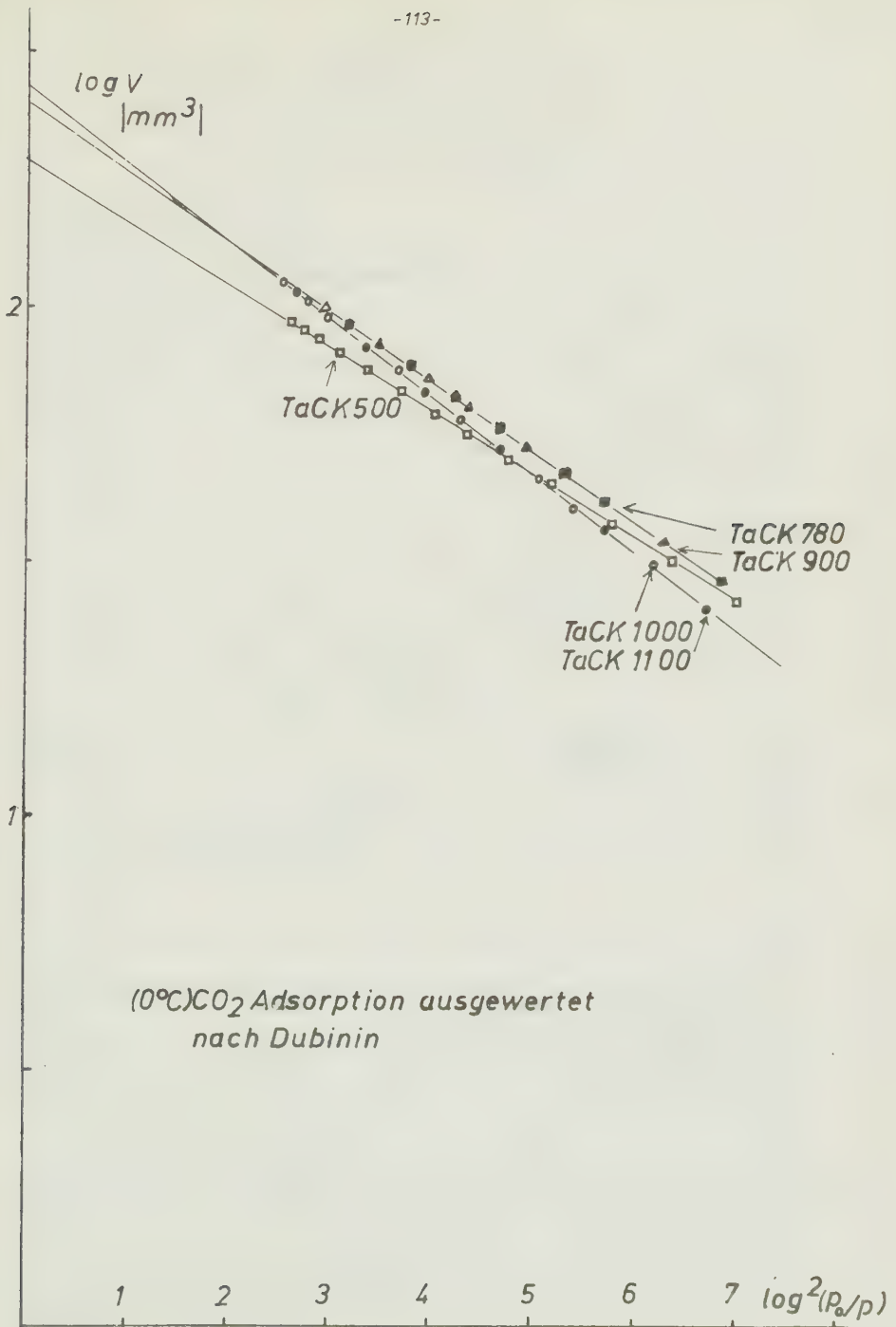
K = Konstante

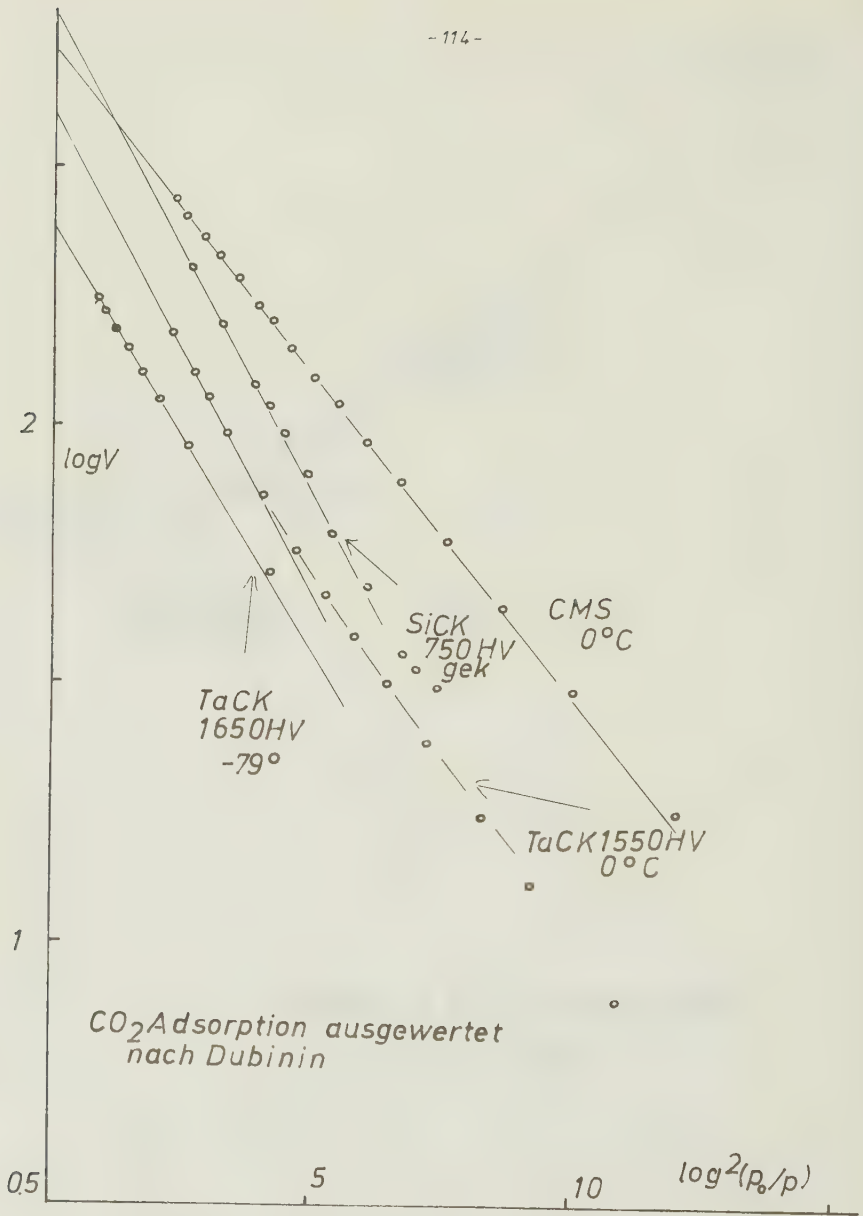
Das Ergebnis war allerdings weniger befriedigend. Es traten immer sehr starke Abweichungen von der Geraden auf. Die V_o -Werte fielen auch alle kleiner aus als die entsprechenden Stickstoffwerte (gerechnet in cm^3 Flüssigkeit). Auffallenderweise ähneln die V_o -Werte der TaCK 1500S, TaCK 1600S und TaCK 1700S denen der Adsorption von Neopentan, CCl_4 und Cyclohexan, dies mag jedoch nur Zufall sein. Es zeigte sich auch sehr bald, daß bei -79°C weniger CO_2 adsorbiert wurde als bei 0°C . Lamond und Marsh (44) hatten in ihrer vergleichenden Untersuchung ähnliches beobachten können. Normalerweise sollte die Adsorption bei gegebenem Druck aber tieferer Temperatur bei exothermer Reaktion eher höher sein. Die geringeren Adsorptionsträge sind in erster Linie auf eine Behinderung der Passage durch die Poren zurückzuführen (aktivierte Diffusion). Dies alles führt dazu, daß die Dubinin-Methode hier an sich nicht anwendbar ist. (Siehe Zeichnung Nr. 38-42)











Zeichnung Nr 43

Adsorption organischer Verbindungen an der

McBain-Quarzfederwaage

Auswahl der Adsorptive

Es wurde eine Reihe von organischen Verbindungen zur Adsorption ausgewählt, die auf Grund der Struktur, des Dampfdrucks, der Polarität und der Affinität zum Kohlenstoff interessante Ergebnisse erwarten ließen. Von allen hier aufgezählten Substanzen scheint mir Benzol diejenige mit der größten Affinität zum Kohlenstoff zu sein. Es hat ein aromatisches System wie Graphit, es ist flach und relativ klein gebaut (siehe Tabelle), sodaß es auch wohl in die zu erwartenden engen und eventuell schlitzförmigen Poren eindringen kann. Der hohe Dampfdruck ermöglicht ein rasches Einstellen des Gleichgewichts (große Molekülzahl im Dampfraum).

Cyclohexan hat einen ähnlichen hohen Dampfdruck, die Struktur ist jedoch auf Grund des gewellten Ringes nicht so sehr für die Passage der Schlitzporen geeignet. Der unpolare Charakter der Substanz sollte auch gute Affinität zum Kohlenstoff gewährleisten.

n-Pentan, Isopentan und Neopentan stellen auf Grund des hohen Dampfdrucks auch geeignete Systeme dar. Die zunehmende Verzweigung von n-Pentan über Iso- zum Neopentan ermöglicht bei sonst annähernd gleichen Eigenschaften eine deutliche Beobachtung von Molekularsiebeffekten bei Kohlenstoffen, die bei 1500° - 1700°C getempert worden waren. Der einzige Nachteil, den das gasförmige Neopentan bietet, ist, daß die Meßtemperatur unter 15°C bleiben sollte, weil man sonst nicht genügend nahe an den Sättigungswert kommt, ohne zu hohe Überdrucke zu bekommen.

Tetrachlorkohlenstoff hat ähnliche Struktur wie das Neopentan, ermöglicht aber das Arbeiten bei Raumtemperatur, da hier der Dampfdruck geringer ist.

Toluol sollte ursprünglich die flache, benzolartige Struktur durch eine Methylgruppe bereichern, die Schlitzporen somit in ihrer Längsausdehnung besser charakterisieren. Die unten zu besprechenden Ergebnisse machen es aber erforderlich, nach weiteren Verbindungen mit ähnlicher Struktur zu suchen. Es boten sich hier zum einen Xylole an - eine Möglichkeit planare Strukturen anzuwenden - zum anderen aber auch Chlor-, Brom- und Jodbenzol, die die Möglichkeit bieten, die Höhe der sperrigen Gruppe zu variieren.

Ergänzend zum oben erwähnten Cyclohexan erwartete ich von α -Pinen weiteren Aufschluß über die Größe der zugänglichen Poren.

Die Adsorptionen wurden alle bis auf die des Neopentans (+ 15°C) bei 25°C Proben­temperatur durchgeführt. Von den verschieden getemperten Tantalcarbidkohlenstoffen wurden jeweils die ganzen Isothermen gemessen um einen Aufschluß über die Art der Isothermen zu erhalten. Von den Niobcarbid- und Siliciumcarbid-Kohlenstoffen wurden jeweils nur zwei Meßpunkte im Bereich von 0,5 p/p₀ gemessen.

Die Adsorptionsvolumen wurden aus dem adsorbierten Betrag und der Flüssigkeitsdichte bei der entsprechenden Temperatur errechnet (siehe Tabelle S. 120). Der Dampfdruck wurde nach dem Handbook of Chemistry and Physics (27) errechnet.

Einen Eindruck über die Größe der hier benutzten Adsorptivmoleküle vermittelt die folgende Tabelle.

Tabelle

Vergleich der Größe von verschiedenen Molekülen

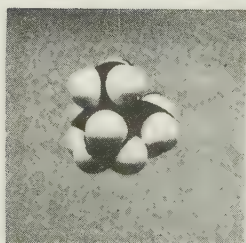
Stickstoff	3,0 Å (48)	2 X Kovalenzradius des N-Atom
Kohlendioxid	2,8 Å (48)	2 X Kovalenzradius des O-Atom
Wasser	3,15 Å (48)	
n-Pentan	4,0 Å (48)	2 X Kovalenzradius des CH ₃
	4,89 Å (48)	
Isopentan	5,0 Å (92,93)	
	4,0 Å (92,93)	2 X Van der Waal-Radius
Neopentan	6,07 Å (48,93)	Gesamthöhe des Molekülmodells
	7,08 Å (48,93)	Durchmesser des Molekülmodells
CCl ₄	6,0 Å (48)	Durchmesser des Molekülmodells
	6,9 Å (48)	(CCl ₃ F)
Cyclohexan	4,8 Å (92,94)	Höhe
	6,8 Å (92,94)	Länge
α-Pinen	6,92 Å (48)	4 gliedr.Ring mit 120° zur Vertikalen
	8,01 Å (48)	4 gliedr.Ring mit 180° zur Vertikalen
Benzol	3,4 Å (92)	2 X Dicke
	6,8 Å (48)	Länge
Toluol	63; 4,0 Å (92,39)	2 X Van der Waal-Radius des CH ₃
Chlorbenzol	3,6 Å (92)	2 X Van der Waal-Radius des Halogen
Brombenzol	3,9 Å (92)	2 X Van der Waal-Radius des Halogen
Jodbenzol	4,3 Å (92)	2 X Van der Waal-Radius des Halogen
o-Xylol	4,0 Å (92)	2 X Van der Waal-Radius des CH ₃



n-Pentan



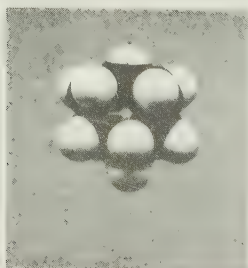
Isopentan



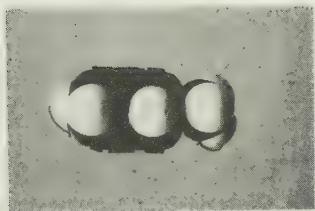
Neopentan



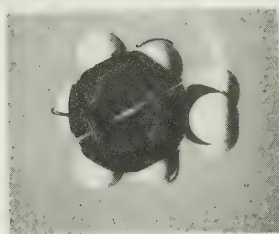
CCl_4



Cyclohexan



Toluol



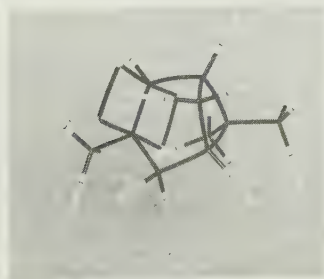
Toluol



Halogenbenzol



Haogenbenzol



α Pinen

Tabelle der Dichten (72)

	D	bei °C
n-Pentan	0,6213	+ 25°C
Isopentan	0,6146	+ 25°C
Neopentan	0,5968	+ 15°C
Cyclohexan	0,7737	+ 25°C
CCl ₄	1,5647	+ 25°C
α-Pinen	0,854	+ 25°C
Benzol	0,8737	+ 25°C
Toluol	0,8623	+ 25°C
o-Xylol	0,8759	+ 25°C
Chlorbenzol	1,102	+ 25°C
Brombenzol	1,4842	+ 25°C
Jodbenzol	1,823	+ 25°C
"	1,815	+ 30°C
"	1,807	+ 35°C

Ergebnisse der Adsorption organischer Verbindungen

Bei Betrachtung der nun vorliegenden Adsorptionsergebnisse stellt sich zumindest für die nicht zu hoch getemperten (bis 1000°C) Präparate TaCK und SiCK eine recht gute Übereinstimmung mit den oben errechneten maximalen Porenvolumina heraus. Die Die Adsorptionswerte für NbCK liegen ein wenig hoch. Insgesamt genommen stellen die Adsorptionen von Benzol und Toluol eine gute Bestätigung der Gurvitsch-Regel dar.

Bei Betrachtung der verschiedenen getemperten Kohlenstoffe meiner Temperreihe stellte ich anfangs im Temperbereich $500^{\circ} - 1100^{\circ}\text{C}$ eine Zunahme des Porenvolumens fest. Von 1500°C an ist eine stetige Abnahme des Porenvolumens zu verzeichnen. In diesem Bereich kommt auch der Molekularsiebeffekt am besten zur Ausprägung. Um dies anschaulicher darzustellen, habe ich aus den eingangs erwähnten Gründen Benzol als Referenzsubstanz gewählt und die Adsorptionswerte der anderen Adsorptive im Verhältnis zum Benzolwert aufgetragen (Diagramm Nr. 61-63). Jetzt können wir deutlich erkennen, daß im Bereich von $500^{\circ} - 1100^{\circ}\text{C}$ eher mit einer Abnahme des Molekularsiebeffektes zu rechnen ist. Ich mache hierfür die Aufweitung der Poren verantwortlich.

Im Bereich von $1450^{\circ} - 1700^{\circ}\text{C}$ setzt nun aber je nach Sperrigkeit der Adsorptivmoleküle der erwünschte Molekularsiebeffekt ein. Es ist auch mit einer zunehmend schlitzförmigen Porenform zu rechnen. Hierbei zeigt es sich, daß die einzelnen Adsorptionswerte (im Verhältnis zum Benzol) nicht nur charakteristische Knicke zeigen, sondern daß die Adsorptionswerte von Adsorptiven gleicher Knicktemperatur auch noch untereinander differieren. Dies drückt die Vielgestalt der Poren aus. So zeigen z.B. Neopentan, Cyclohexan, CCl_4 und α -Pinen alle einen ähnlichen Knick im Temperbereich von 1500°C . Diese vier Adsorptive unterscheiden sich aber trotzdem in zunehmendem

Maße bei weiter ansteigender Tempertemperatur. So ist die Adsorption von Cyclohexan und CCl_4 an TaCK 1700S weit größer als die von Neopentan und erst recht als die von α -Pinen. Ich führe dies auf die kugelige und sperrige Struktur der Moleküle zurück. Sehr schön sind die Adsorptionsunterschiede bei den drei Isomeren des Pentans. Mit zunehmender Verzweigung verschiebt sich die Knickstelle im Diagramm immer mehr zu niedriger Tempertemperatur.

Eine Besonderheit boten die Aromaten. Ursprünglich erwartete ich, daß weniger Toluol adsorbiert wird als Benzol, doch hier wirkt offensichtlich die Methylgruppe nicht sterisch hindernd, sondern ermöglicht vielleicht sogar eine bessere Packungsdichte. Interessant finde ich vor allem den wesentlich rechtwinkeligeren Verlauf der Toluol-, o-Xylol-, Chlorbenzol- und Brombenzol-Isothermen gegenüber denen des Benzols. Ich führe dies auf die stärkere Affinität dieser Verbindungen zum Carbidkohlenstoff zurück. Bei den drei Monohalogenbenzolen zeigte sich erst beim sperrigen Jodbenzol eine Behinderung. Chlor- und Brombenzol haben identische Adsorptionswerte mit dem Toluol.

Die Geschwindigkeit der Adsorption ist unter den einzelnen Adsorptiven auch recht verschieden. Benzol, CCl_4 , alle Pentane und Cyclohexan werden relativ rasch adsorbiert (Gleichgewichtseinstellung nach etwa einer halben Stunde). Toluol, Chlor- und Brombenzol brauchen ein wenig länger, sind aber auch binnen 12 Stunden adsorbiert. α -Pinen (2 Tage) und Jodbenzol (5 Tage) zeigen bei 25°C einen ausgeprägten Zeiteffekt.

Adsorption von Benzol bei 25°C

$\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\right] V_{ad}$

0,6

TaCK 1100

TaCK 1000
TaCK 700

TaCK 1550HV

TaCK 500

0,5

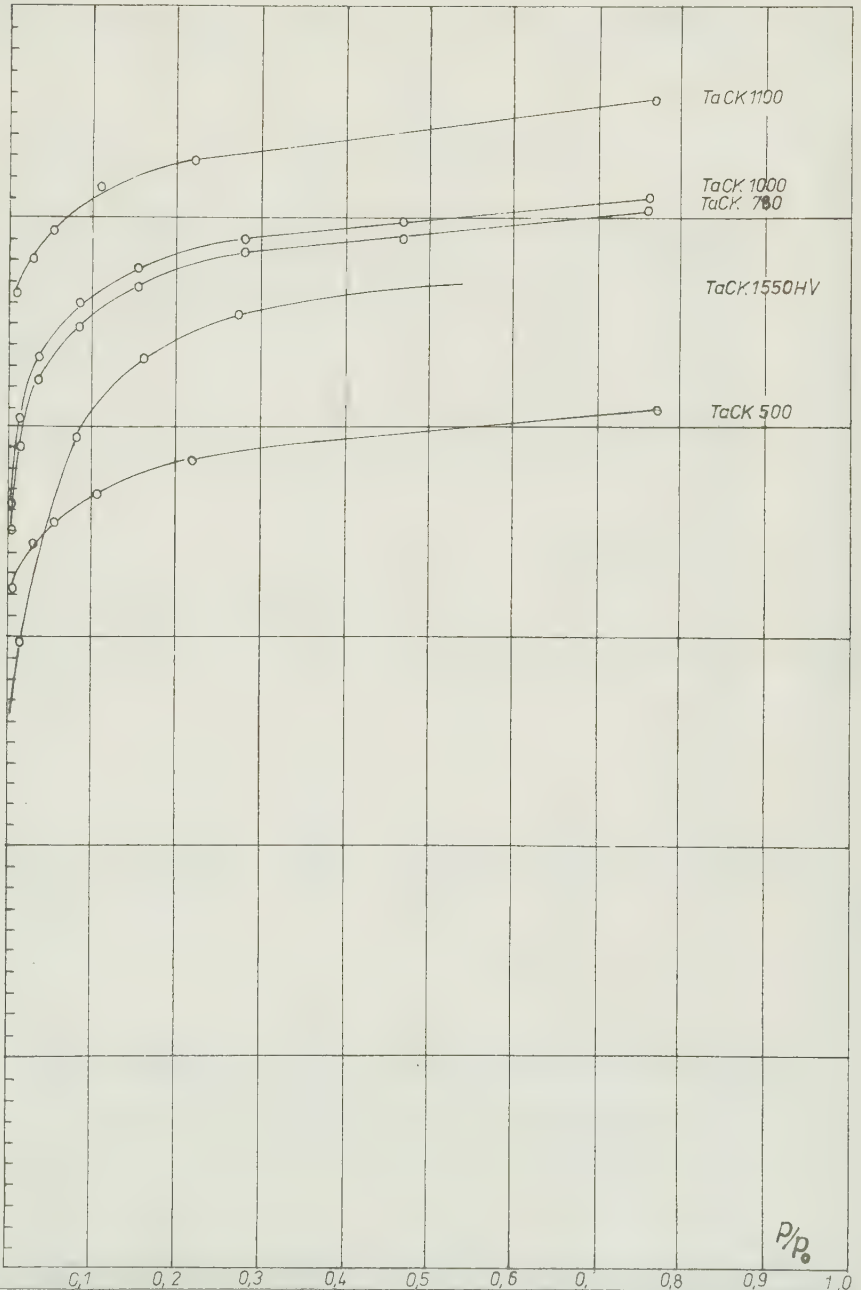
0,4

0,3

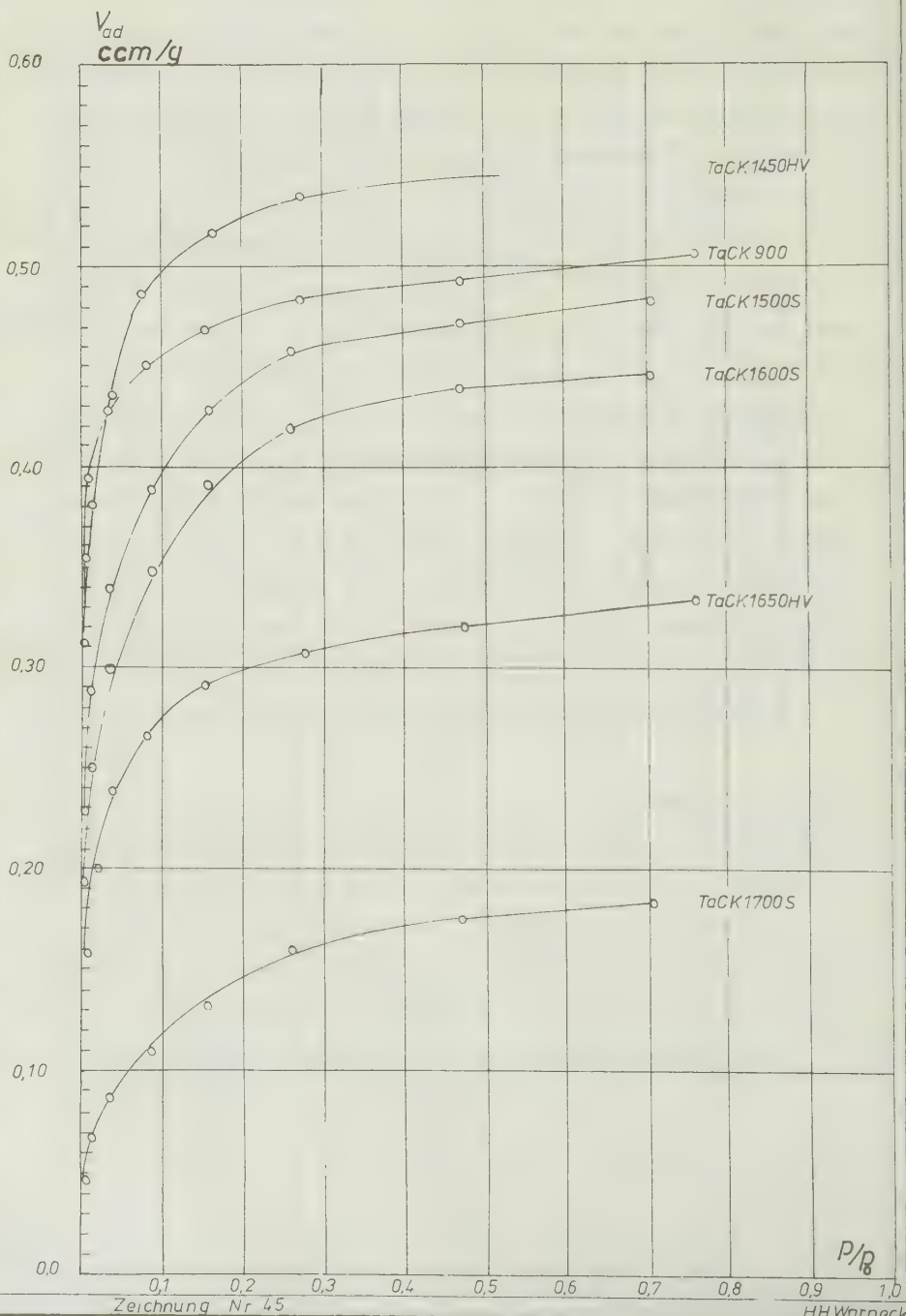
0,2

0,1

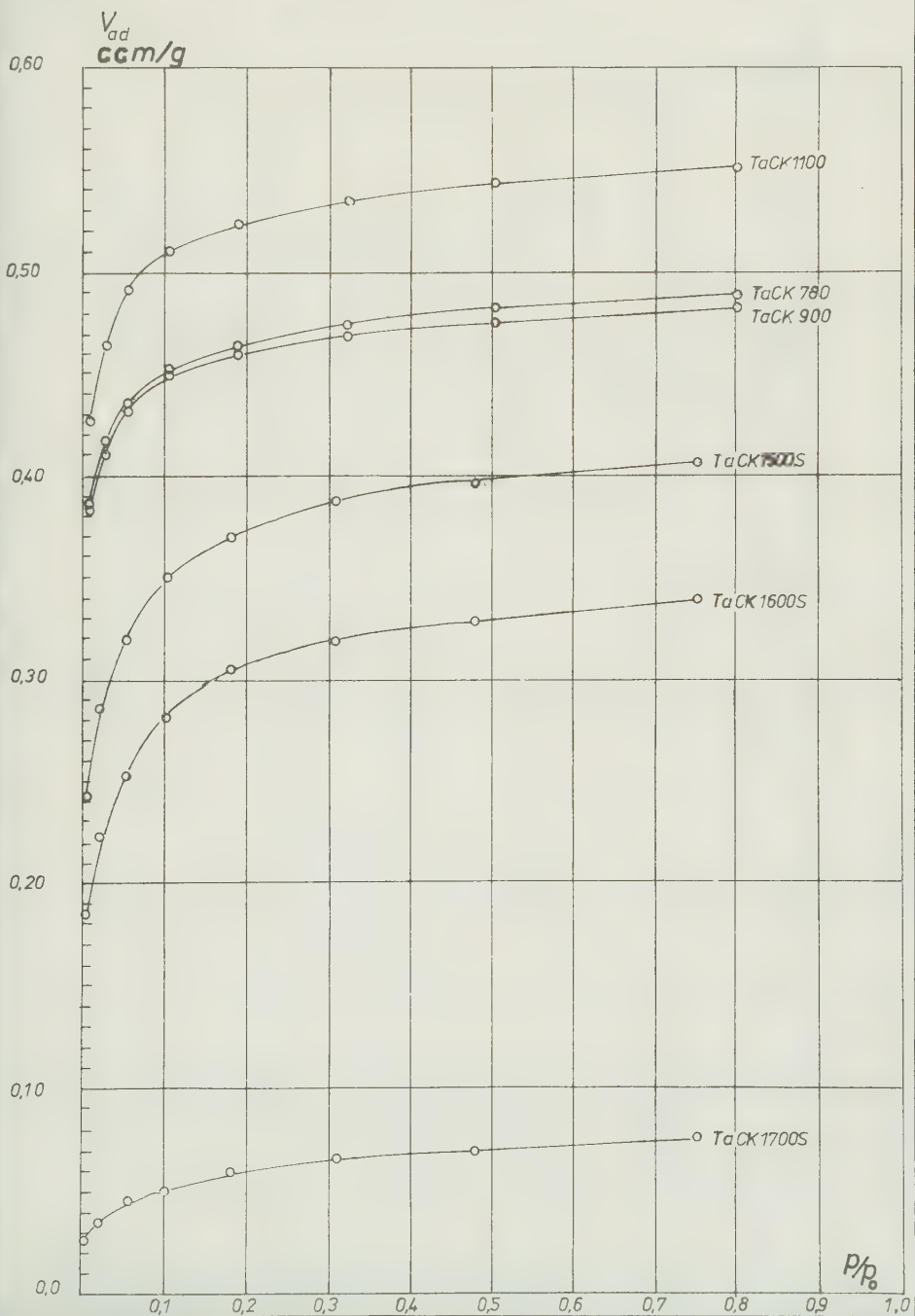
0,0



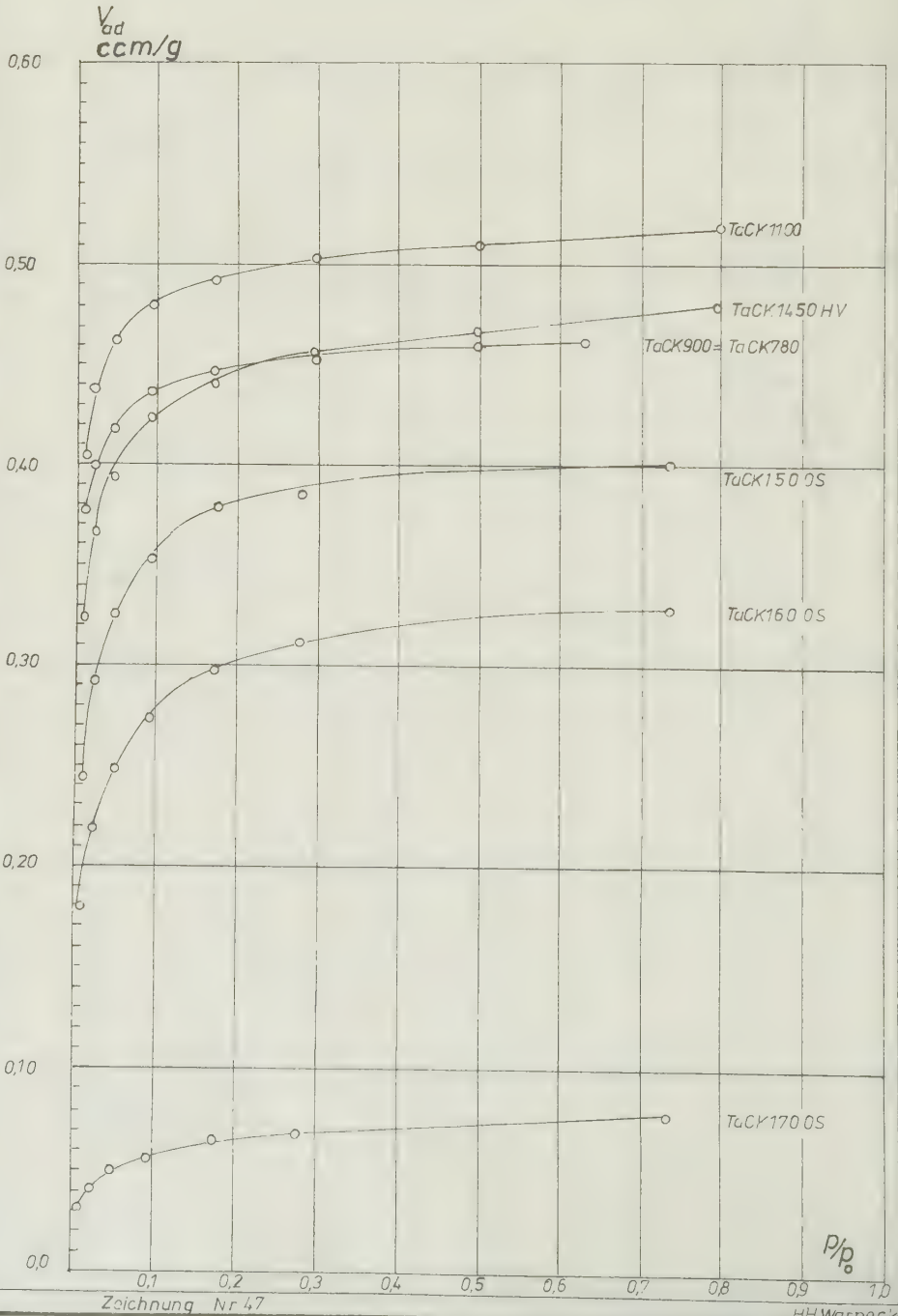
Adsorption von Benzol bei 25°C



Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff bei 25 °C



Adsorption von Cyclohexan bei 25°C



Adsorption von Cyclohexan bei 25°C

$\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right]$

V_{ad}

0,6

0,5

0,4

0,3

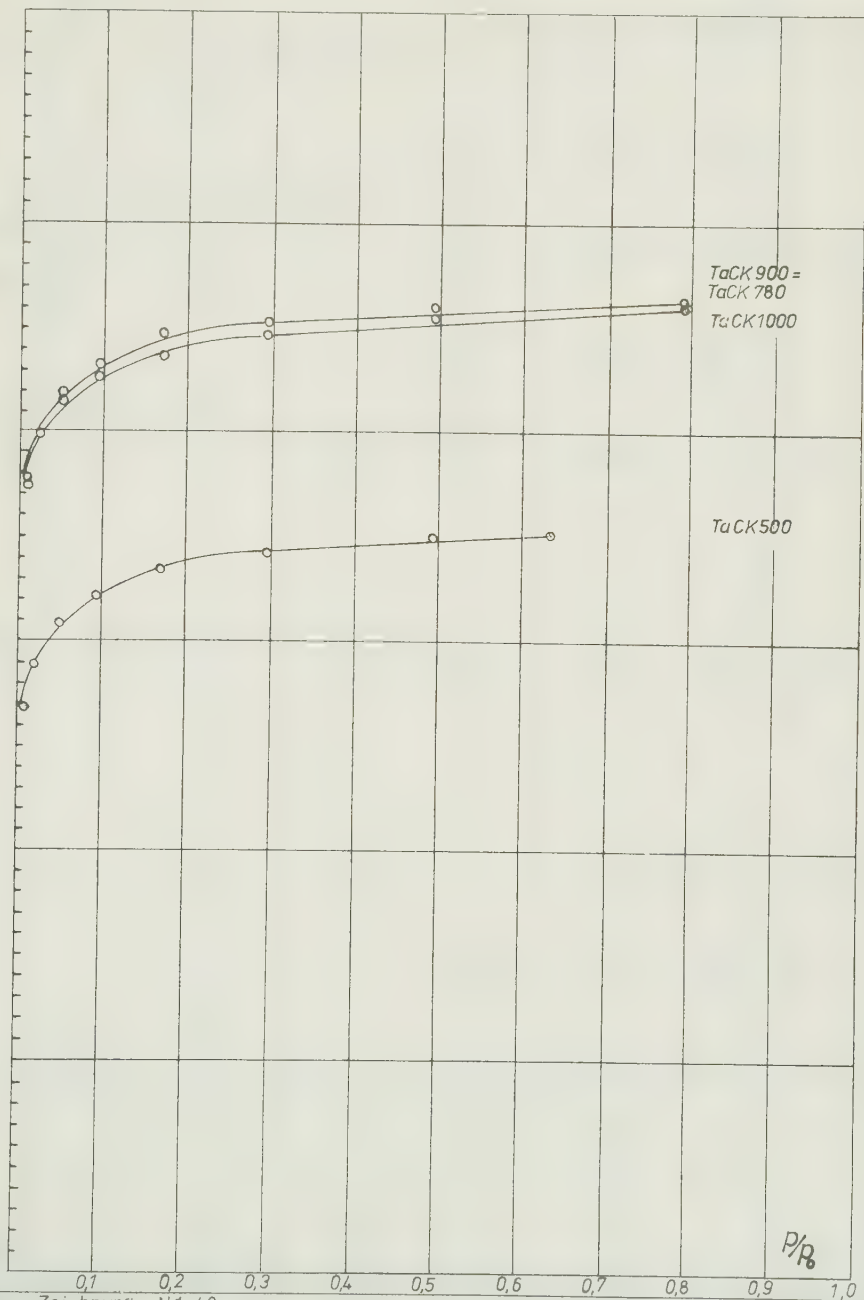
0,2

0,1

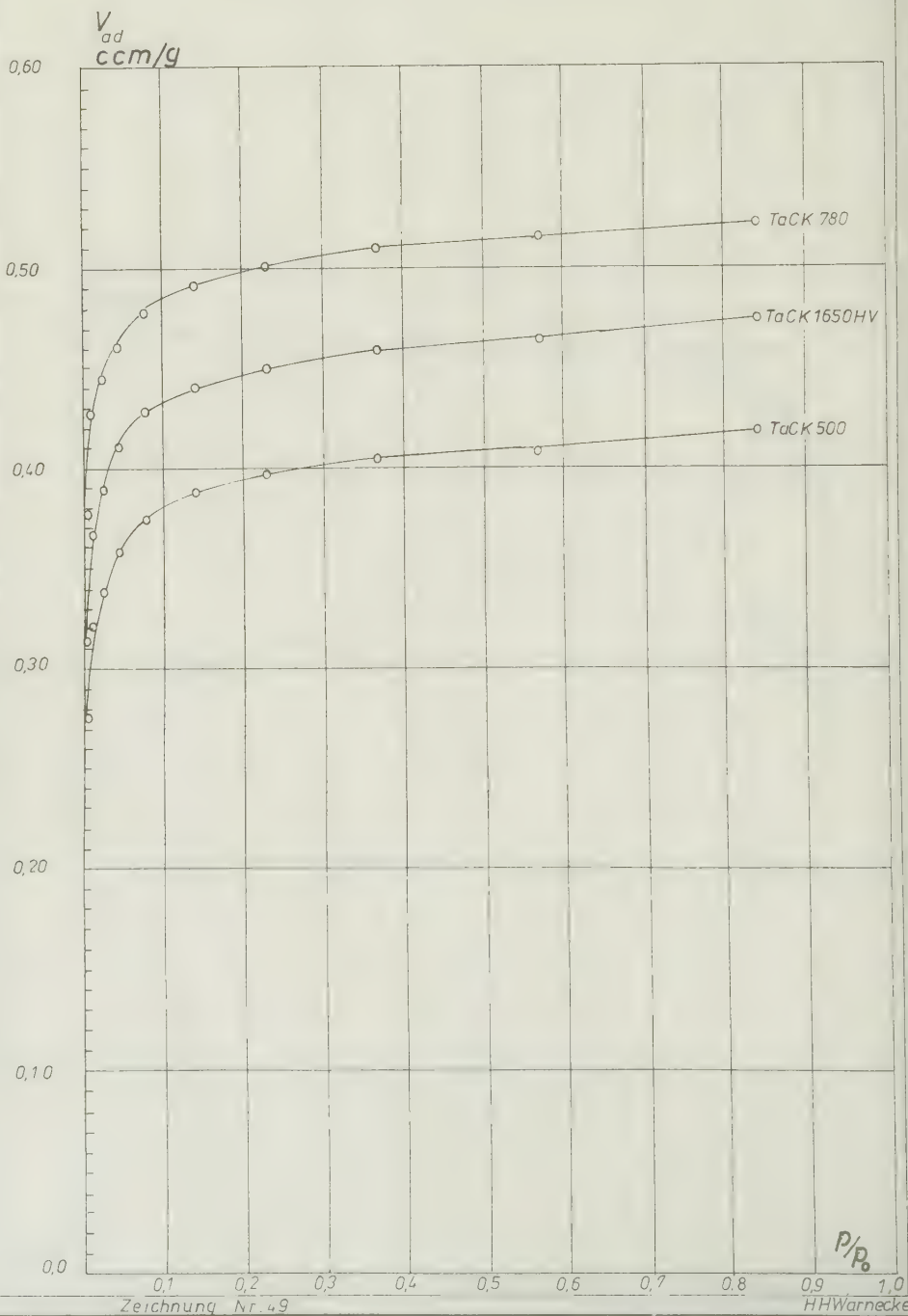
0,0

TaCK 900 =
TaCK 780
TaCK 1000

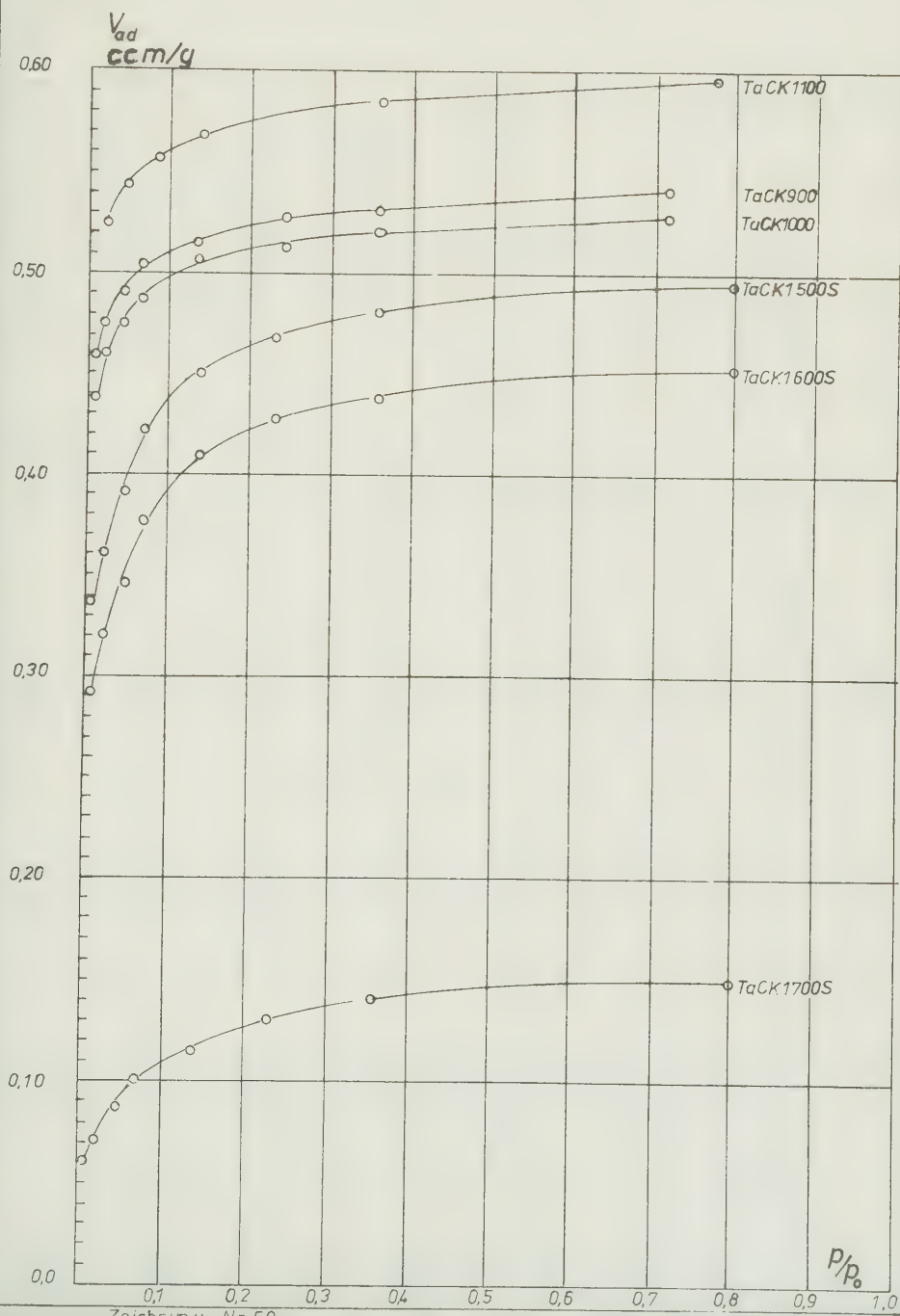
TaCK 500



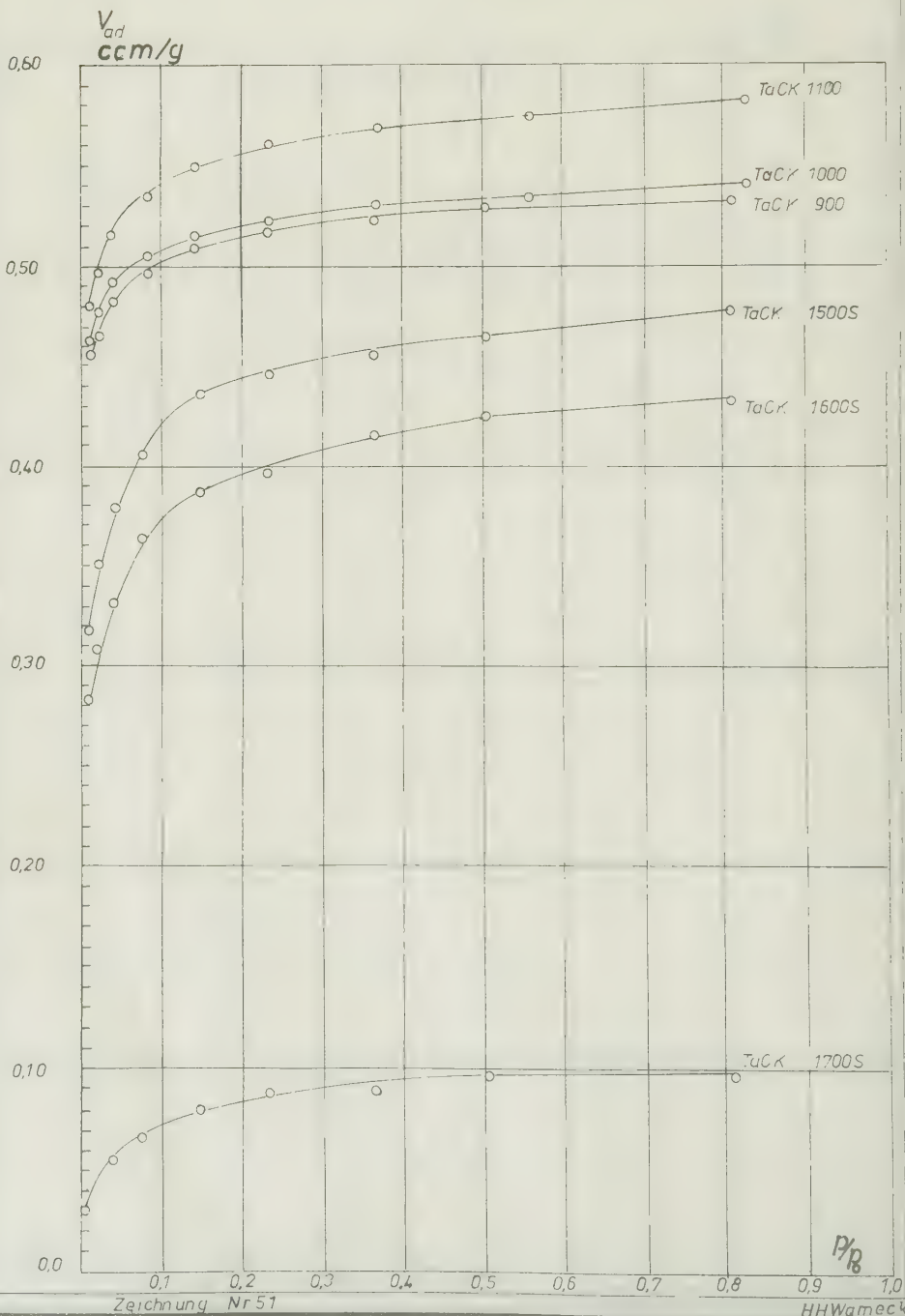
Adsorption von n Pentan bei 25°C



Adsorption von *n*-Pentan bei 25°C

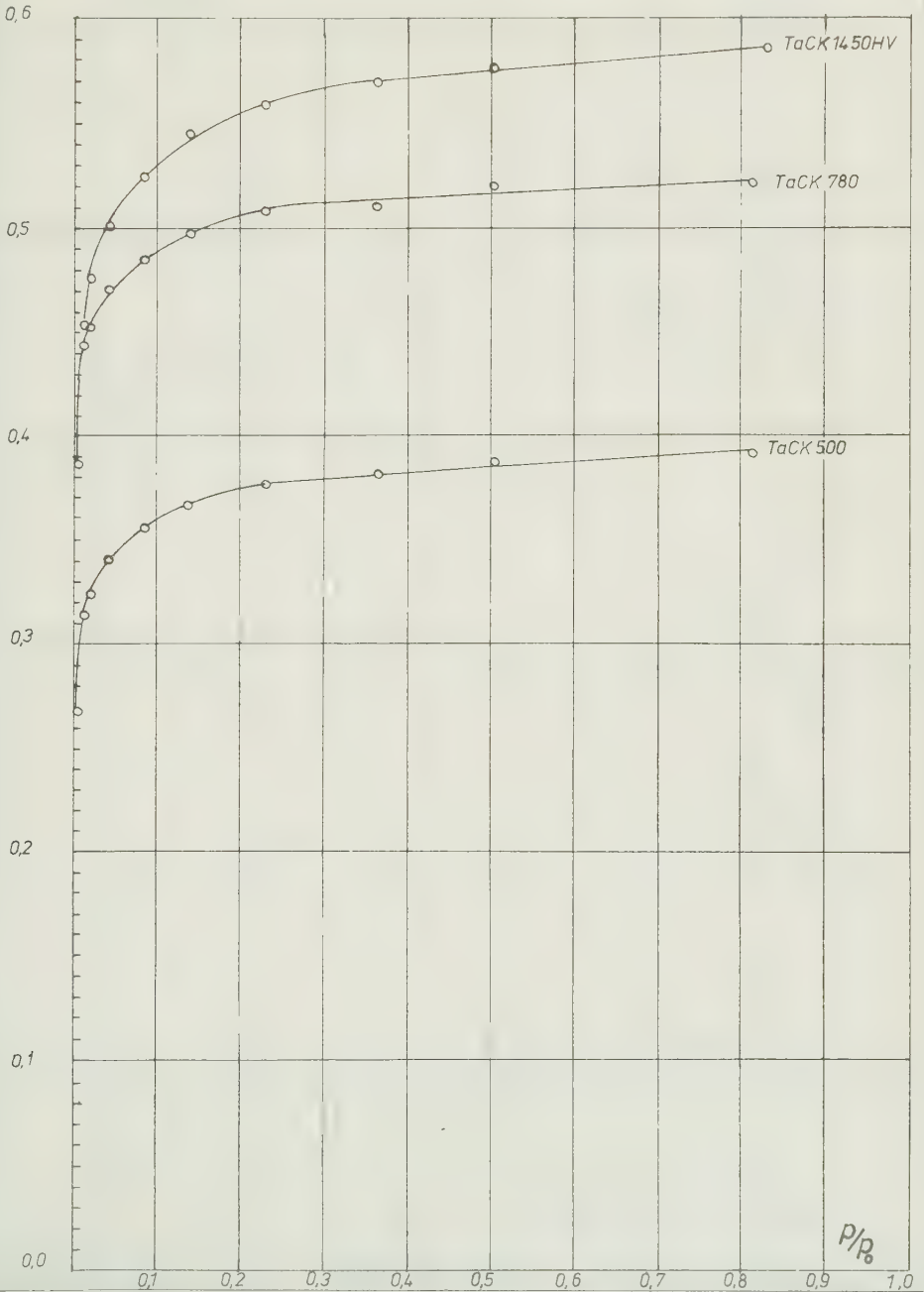


Adsorption von Isopentan bei 25°C

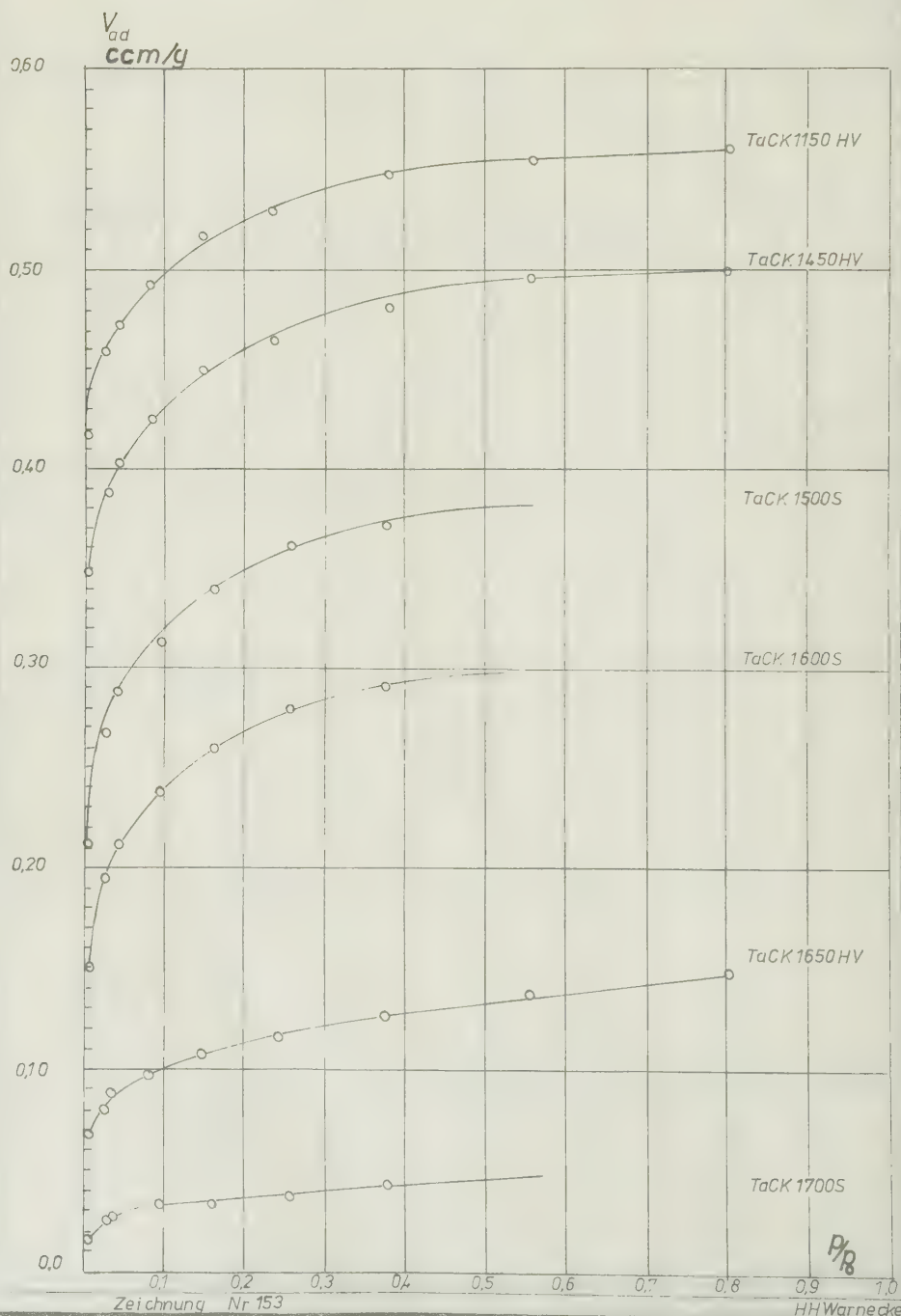


Adsorption von Isopentan bei 25°C

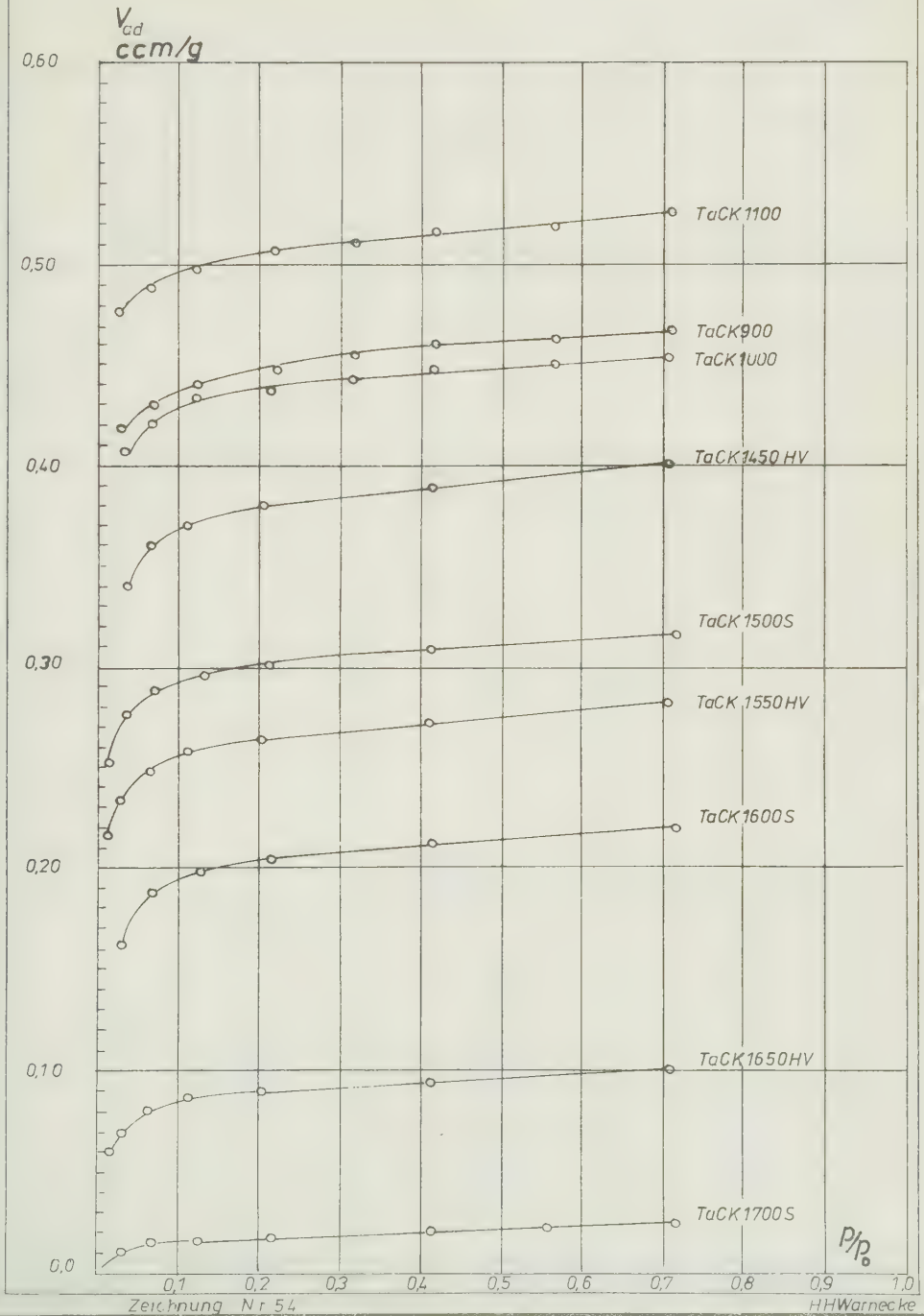
$\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\right] V_{ad}$



Adsorption von Neopentan bei 15 °C



Adsorption von α Pinen bei 25°C



Adsorption von Toluol bei 25°C

$\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\right]$

V_{ad}

0,6

0,5

0,4

0,3

0,2

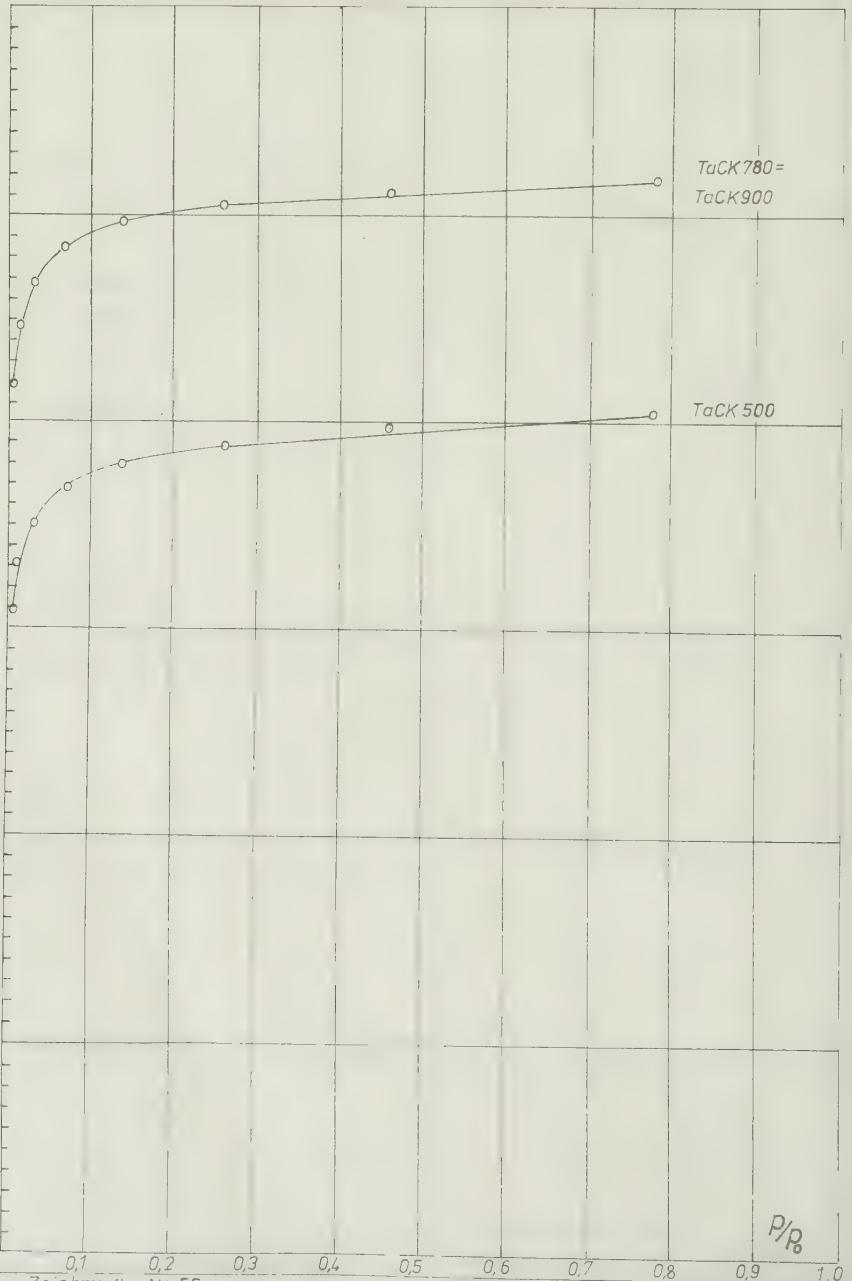
0,1

0,0

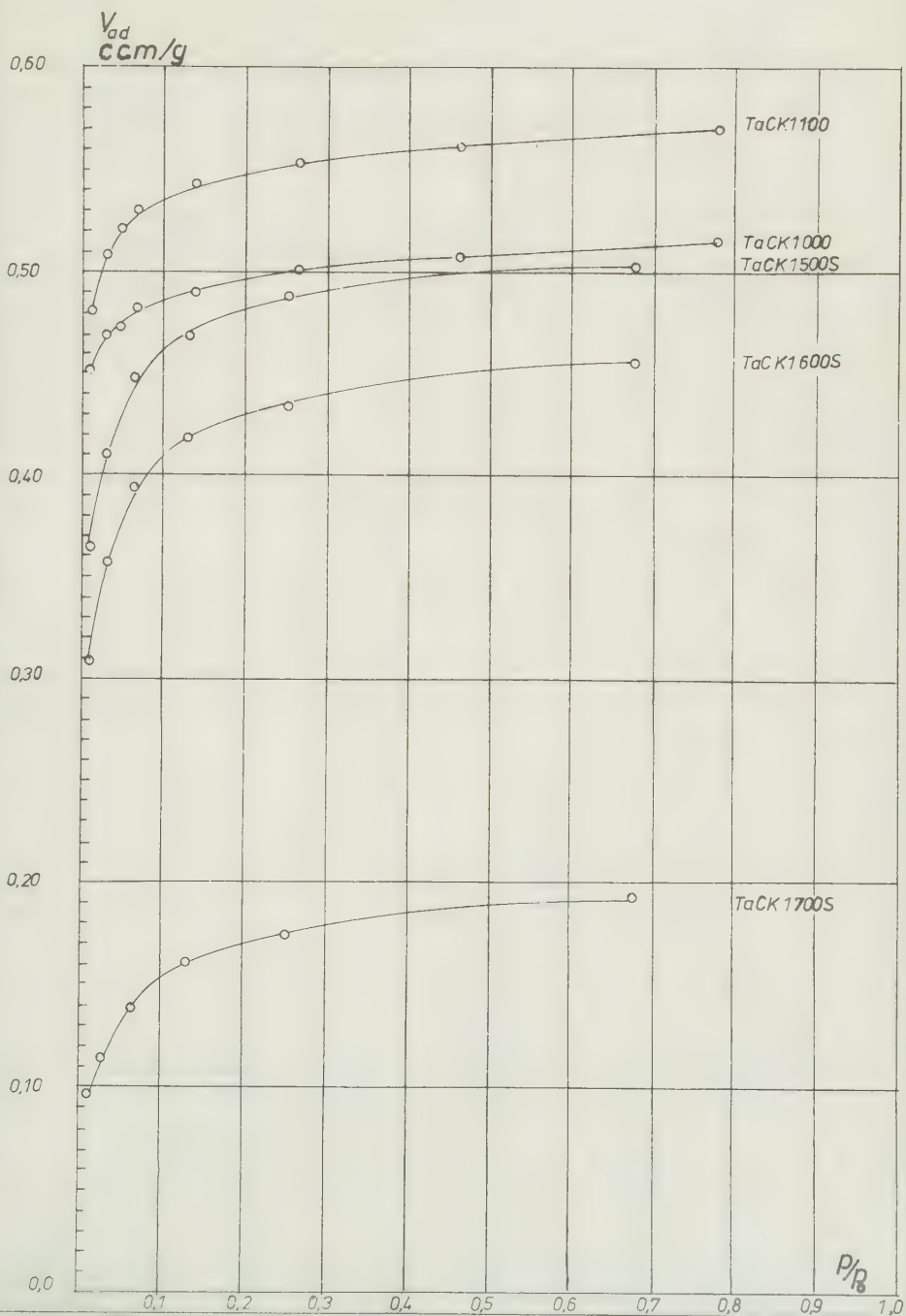
TaCK 780 =
TaCK 900

TaCK 500

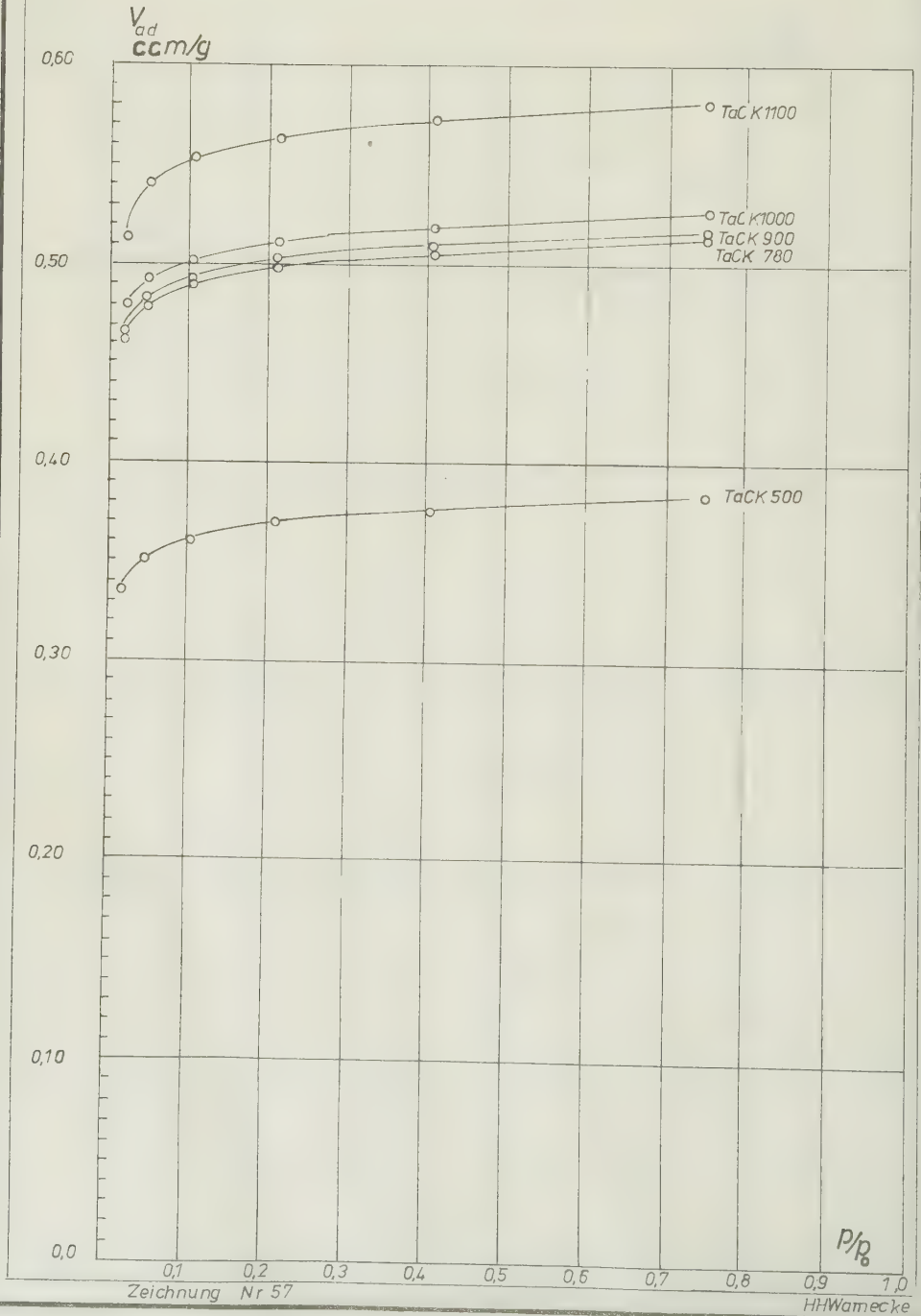
$\frac{p}{p_0}$



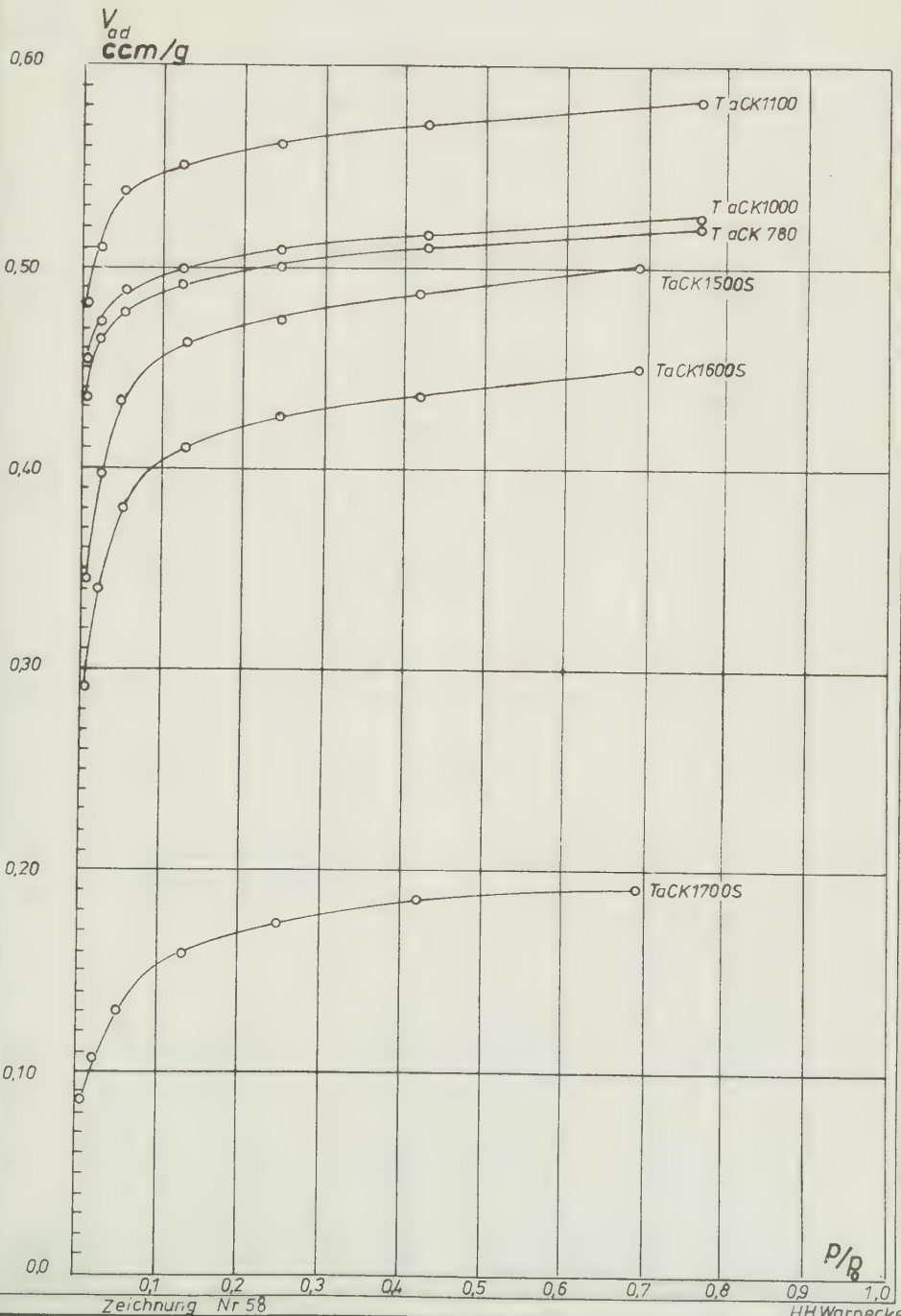
Adsorption von Toluol bei 25°C



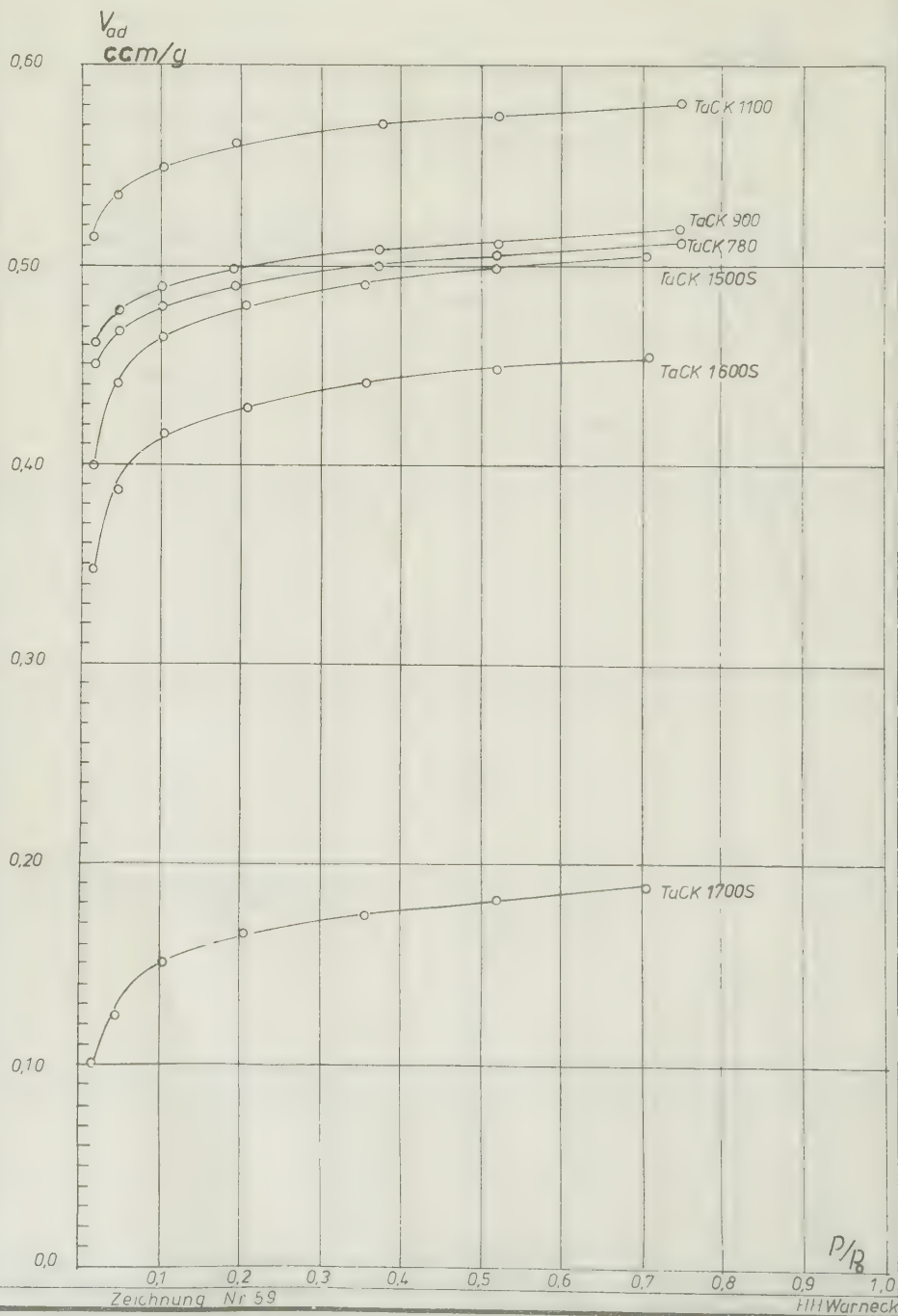
Adsorption von o Xylol bei 25° C



Adsorption von Chlorbenzol bei 25°C

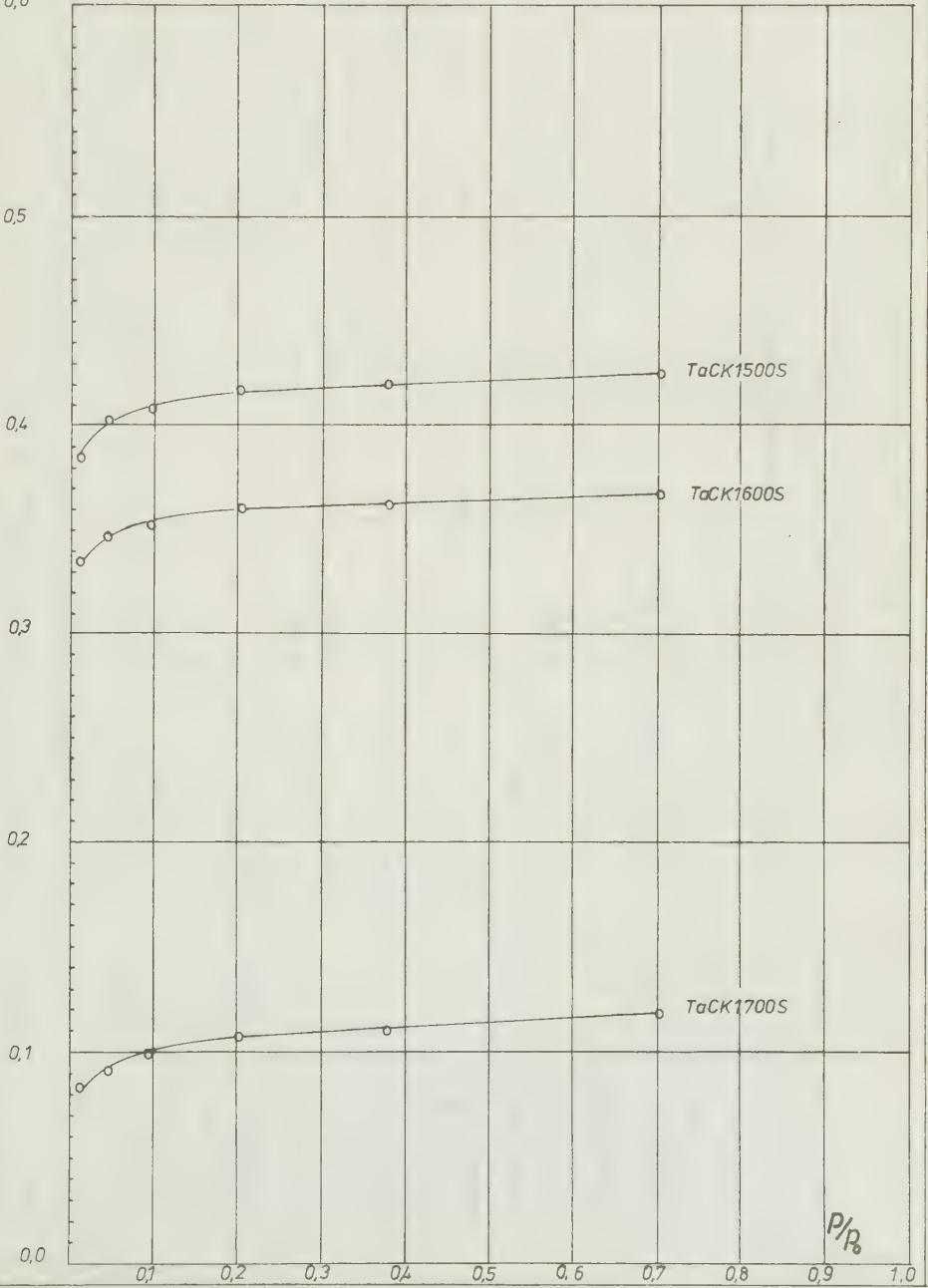


Adsorption von Brombenzol bei 25°C



Adsorption von Jodbenzol bei 25°C

$\left[\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}\right] V_{ad}$
0,6



Adsorptionsbeträge ($p/p_0 = 0,5$) $\frac{\text{mm}^3}{\text{g}}$

	Benzol	CCl_4	Cycl.Hex.	n-Pentan	Isopentan	Neopentan	α -Pinen	Toluol
TaCK 500	398		348	408	385	360		395
TaCK 780	493	483	458	514	517	458		512
TaCK 900	495	476	458	536	528	460	462	512
TaCK 1000	498		453	524	535	443	447	509
TaCK 1100	543	555	510	588	573	536	518	563
TaCK 1450HV	545		467		575	495	391	
TaCK 1500S	472	398	397	488	465	381	308	502
TaCK 1550HV	468						275	
TaCK 1600S	439	330	225	447	425	297	215	452
TaCK 1650HV	320			464		134	95	
TaCK 1700S	175	70	75	147	97	47	20	190
SiCK 750HV	480	437	423					
SiCK 750HV, H ₂	520	496	470					
NbCK 1500S	705	725	705	770			608	760
NbCK 1600S	590	590	570	660			461	645
NbCK 1700S	440	325	290	480			100	480
CMS	396	287	260		398	295		

Adsorptionsbeträge ($p/p_0 = 0,5$) $\frac{\text{mm}^3}{\text{g}}$

Mikroporenvolumen n.Dubinin

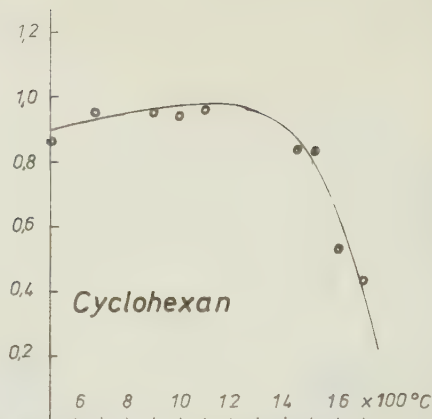
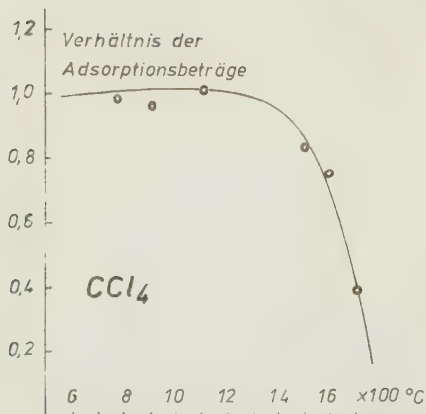
	o-Xylol	Chlorb.	Bromb.	Jodb. 25°C	Jodb. 35°C	Stickstoff -195°C	CO ₂ 0°C	CO ₂ -79°C
TaCK 500	380					363	194	
TaCK 780	508	512	505			527	252	
TaCK 900	512		512			568	252	
TaCK 1000	520	518				547	273	
TaCK 1100	575	573	575			627	273	
TaCK 1450HV						657		
TaCK 1500S		491	498	422	480	537	350	271
TaCK 1550HV						508	400	
TaCK 1600S		441	448	364	427	477	294	268
TaCK 1650HV						353	310	247
TaCK 1700S		188	181	115	157	201	113	108
TaCK 1900S						13,9	(5,4)	14
SiCK 750HV						516	610	
SiCK 750HV, H ₂						555		
CMS	410					555		

Verhältnis der Adsorptionenbeträge ($p/p_0 = 0,5$) V_{ad} -Substanz X : V_{ad} -Benzol

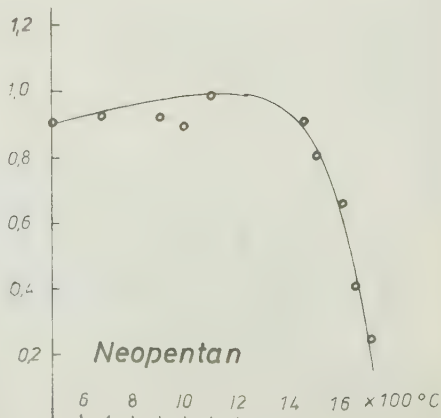
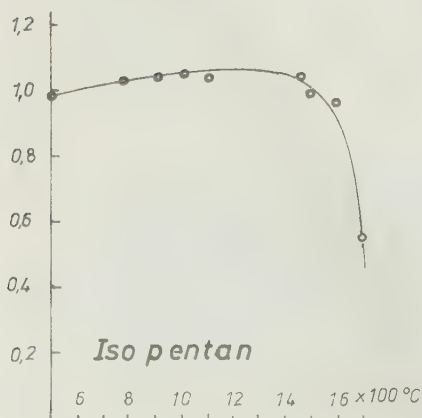
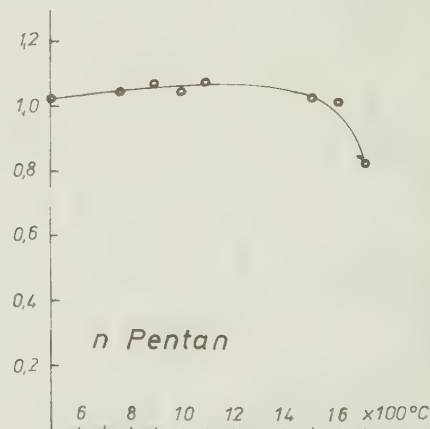
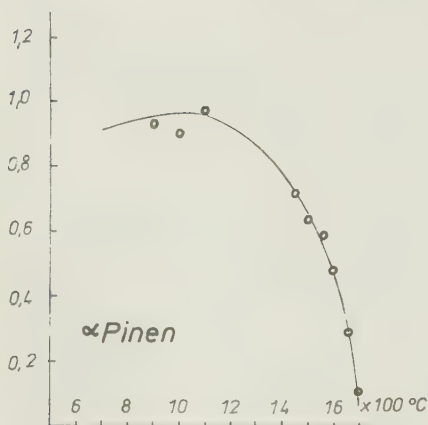
	$\frac{CCL_4}{B}$	$\frac{Cycl.}{B}$	$\frac{n-Pentan}{B}$	$\frac{Isopentan}{B}$	$\frac{Neopentan}{B}$	$\frac{\alpha-Pinen}{B}$
TaCK 500		0,875	1,025	0,968	0,905	
TaCK 780	0,98	0,93	1,042	1,048	0,930	
TaCK 900	0,96	0,925	1,083	1,067	0,930	0,935
TaCK 1000		0,91	1,050	1,075	0,89	0,898
TaCK 1100	1,025	0,942	1,083	1,055	0,988	0,955
TaCK 1450HV		0,855		1,055	0,91	0,718
TaCK 1500S	0,845	0,842	1,035	0,985	0,808	0,659
TaCK 1550HV						0,588
TaCK 1600S	0,753	0,513	1,020	0,968	0,678	0,49
TaCK 1650HV						0,296
TaCK 1700S	0,40	0,428	0,84	0,535	0,269	0,1145
SiCK 750HV	0,913	0,882				
SiCK 750HV, H ₂	0,955	0,923				
NbCK 1500S	1,03	1,00	1,09			0,863
NbCK 1600S	1,00	0,967	1,12			0,782
NbCK 1700S	0,740	0,658	1,09			0,228
CMS	0,725	0,658		1,005	0,746	

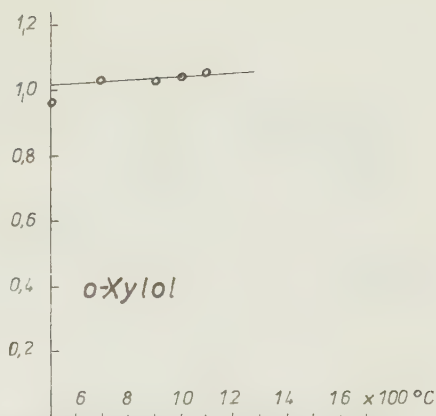
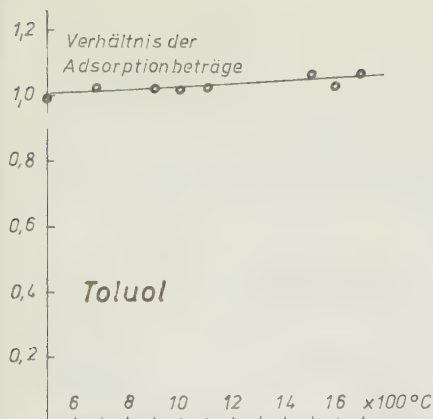
Verhältnis der Adsorptionenbeträge ($p/p_0 = 0,5$) V_{ad} -Substanz X : V_{ad} -Benzol

	$\frac{\text{Toluol}}{B}$	$\frac{o\text{-Xylol}}{B}$	$\frac{\text{Chlorb.}}{B}$	$\frac{\text{Bromb.}}{B}$	$\frac{\text{Jodb.}}{B}$ 25°C	$\frac{\text{Jodb.}}{B}$ 35°C
TaCK 500	0,993	0,955				
TaCK 780	1,035	1,03	1,04	1,025		
TaCK 900	1,035	1,035		1,035		
TaCK 1000	1,020	1,045	1,04			
TaCK 1100	1,035	1,06	1,055	1,057		
TaCK 1450HV						
TaCK 1500S	1,062		1,04	1,055	0,895	1,02
TaCK 1550HV						
TaCK 1600S	1,03		1,005	1,043	0,830	0,975
TaCK 1650HV						
TaCK 1700S	1,085		1,075	1,035	0,657	0,897
SiCK 750HV						
SiCK 750HV, H ₂						
NbCK 1500S	1,08					
NbCK 1600S	1,09					
NbCK 1700S	1,09					
CMS		1,035				

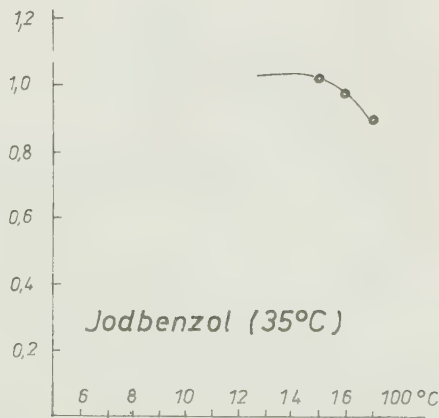
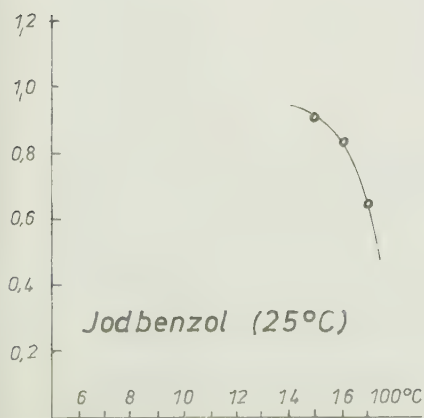
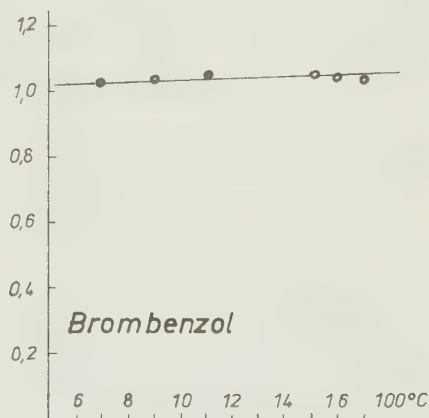
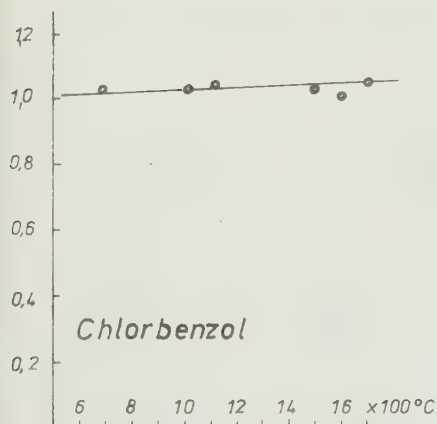


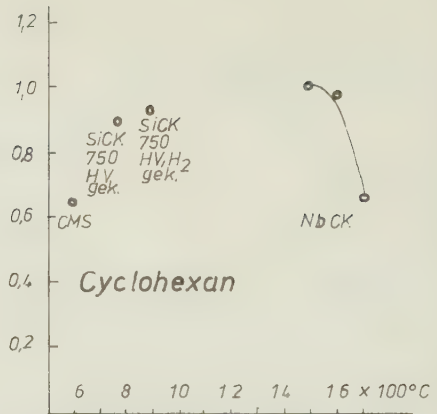
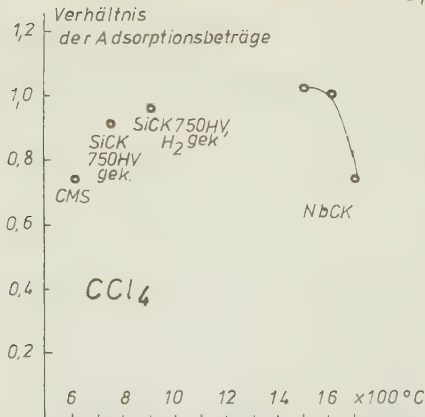
Siebeffekt von TaCK als Verhältnis zur Benzoladsorption in Abhängigkeit der Temperatur



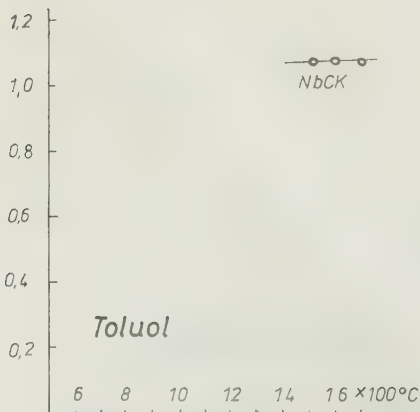
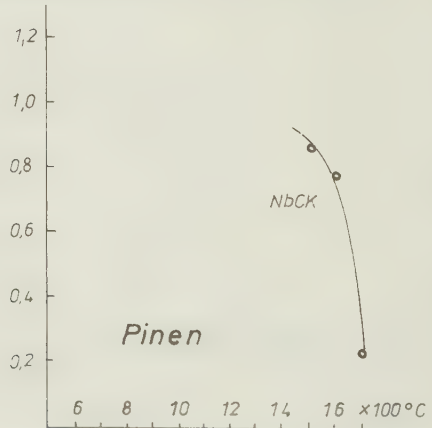
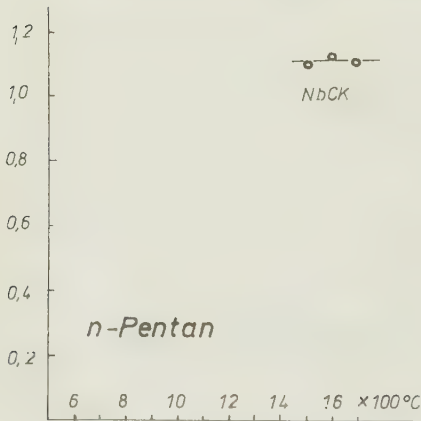


Siebeffekt von TaCK als Verhältnis zur Benzoladsorption in Abhängigkeit der Tempertemperatur





Siebeffekt als Verhältnis zur Benzoladsorption
in Abhängigkeit der Tempertemperatur



Messung der Kinetik

Ich habe in meiner Arbeit schon mehrfach von aktiviertem Poreneintritt geschrieben. Läßt sich die Größe der Aktivierungsenergie bestimmen? Dacey und Thomas (77) schreiben in ihren Arbeiten über Saran-Kohlenstoff, wie diese Bestimmung prinzipiell vor sich gehen sollte. Schon Barrer und Mitarbeiter (78) zeigten, daß die Diffusion in engen Zylinderkapillaren verschiedener Zeolithe im Anfangsstadium der $t = \text{Zeit}$
Gleichung $\frac{X}{m} / \sqrt{t} = K$ folgen. $X = \text{Adsorbierter Betrag}$
Graphisch entspricht das einer $m = \text{Einwaage}$
Geraden, wenn man $\frac{X}{m}$ gegen $\sqrt{t}$ aufträgt. Die Steigung der Geraden sollte proportional zu $C_0 D^{1/2}$ sein, wo D die Diffusionskonstante ist (es wird angenommen D sei unabhängig von der Konzentration), und C_0 ist die Konzentration im Innern des Adsorbats (auch C_0 sei konstant). Dacey und Thomas zeigten, daß bei langsamer Adsorption dieses Gesetz weitgehend erfüllt wurde. Sie stellten ferner heraus, daß im Fall einer aktivierten Diffusion D sich mit der Temperatur entsprechend $D = D_0 \exp (-E/RT)$ ändern müßte. Dies scheint auch meist zuzutreffen.

Bei Aktivkohlen beobachteten aber schon Dacey und Thomas, daß die Reproduzierbarkeit zu wünschen übrig ließ. Um E nun zu erhalten, wird die Steigung von $\frac{X}{m}$ gegen $\sqrt{t}$ für verschiedene Adsorptionstemperaturen bestimmt. Der Logarithmus der Steigung wird gegen $\frac{1}{T}$ ($T = \text{Temperatur in } ^\circ\text{K}$) aufgetragen. Dies setzt voraus, daß C_0 konstant bleibt. Die erwähnten Autoren wählten einen p/p_0 -Bereich von 0,1 - 0,2, da hier schon Sättigung (bei Saran-Kohlenstoff) eintritt und so auf Konstanz von C_0 gehofft werden kann. Was sind nun effektiv die Schwierigkeiten dieser Bestimmung?

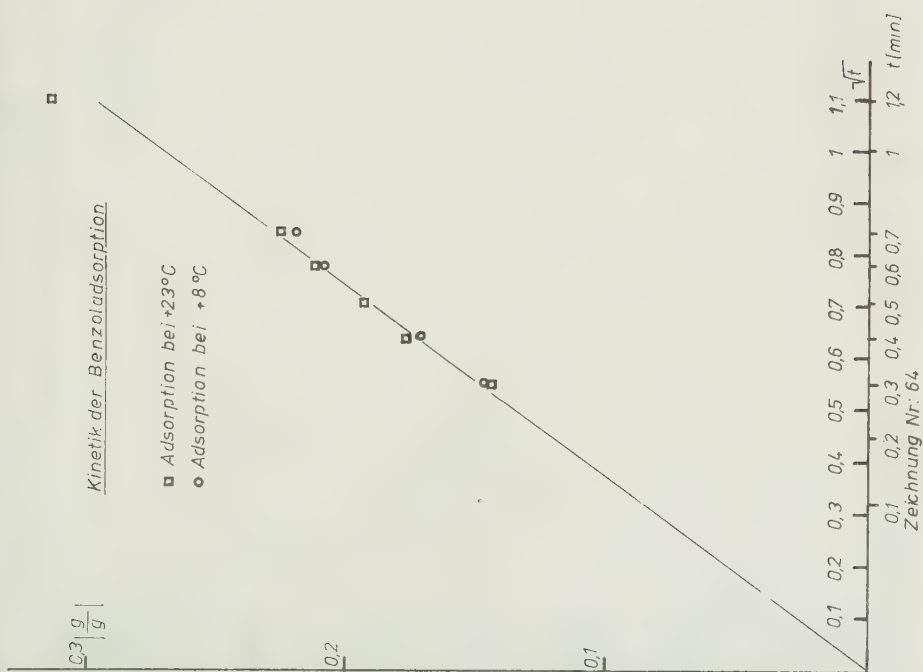
- 1.) Wir haben wieder den alten Fehler begangen, eine homogene Probe mit gleichen Porenradien und überall identischer Oberfläche anzunehmen.

- 2.) Die Konstanz des Dampfdrucks - meist verarmt der Dampfraum sehr rasch an Adsorptivmolekülen, die noch dazu nicht im gleichen Maße nachgeliefert werden, weil sich meist die Adsorptivvorlage infolge der starken Verdampfung trotz Temperierbad stark abkühlt.
- 3.) Bei Mehrfachmessungen, wie es an den Quarzfedern geschah, beeinflussen sich die Proben gegenseitig.
- 4.) An der Schwebewaage sind Auftriebskorrekturen auf Grund der raschen Druckänderung nicht möglich.
- 5.) Die ohnehin relativ kurze Meßperiode (nur in der ersten Minute ist bei Benzol, CCl_4 und ähnlichen Molekülen die Proportionalität von $\frac{x}{m}$ zu $\sqrt{t}$ gegeben) wird durch die Erschütterung des Druckstoßes beim Einlassen des Adsorbats auch noch beschnitten.

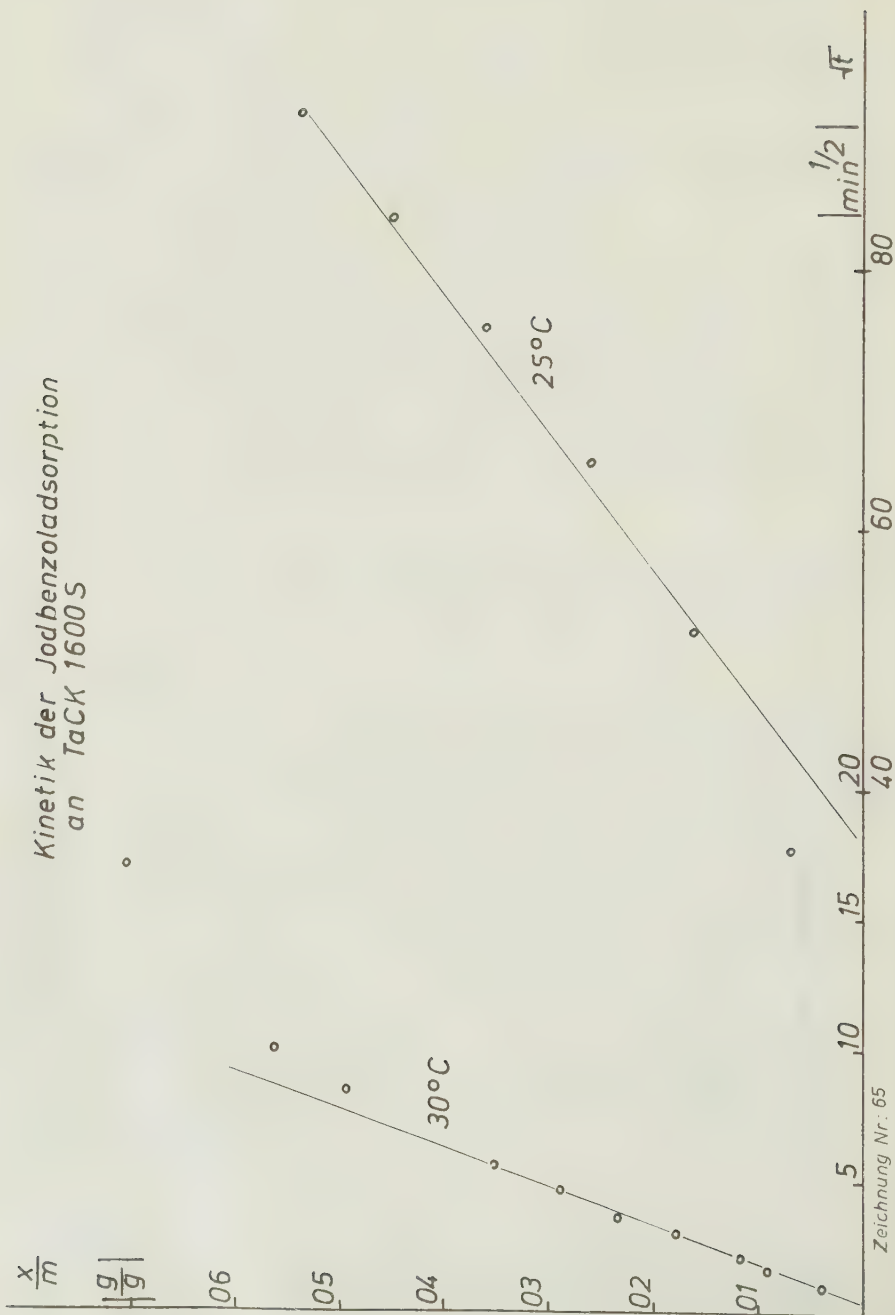
Wenn man sich all diese Einschränkungen vor Augen hält, wird bald klar, daß dies zumindest für meine Proben nicht ganz die richtige Methode ist.

Der Vollständigkeit halber seien hier die Meßergebnisse kurz aufgezeigt. Es wurde an TaCK 1500S Benzol, CCl_4 und Jodbenzol, an TaCK 1600S und TaCK 1700S Jodbenzol bei verschiedenen Temperaturen adsorbiert. Das Benzol zeigt eine (mit Einschränkung) unabhängig von der Meßtemperatur laufende Kinetik. Hier liegt also keine aktivierte Diffusion vor. Jodbenzol zeigt eine starke Abhängigkeit von der Meßtemperatur. Dies entspricht also einer aktivierten Diffusion.

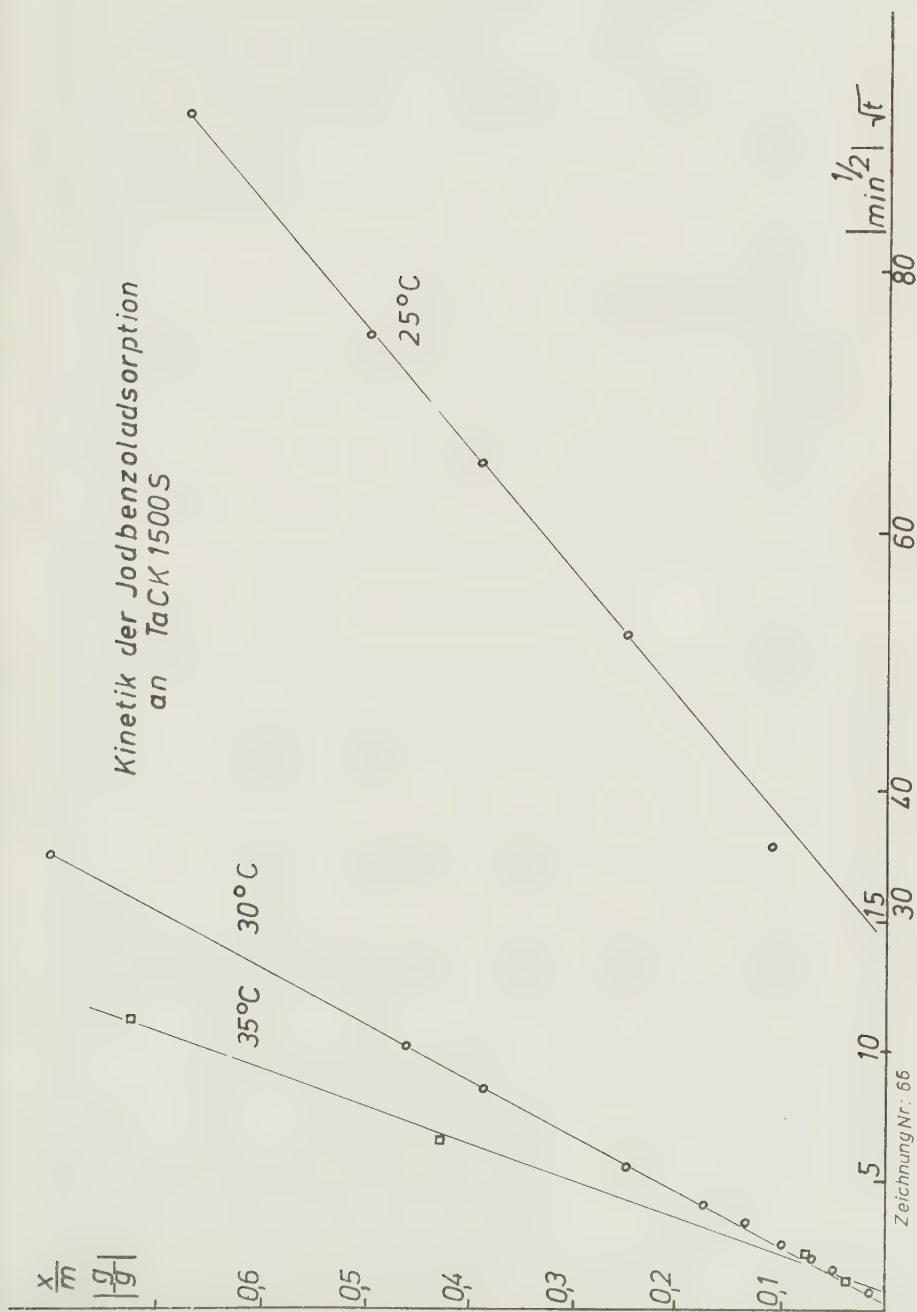
Die Adsorption von CCl_4 war mit so großen Fehlern behaftet, daß wir scheinbar bei tieferer Temperatur die schnellere Adsorption haben.

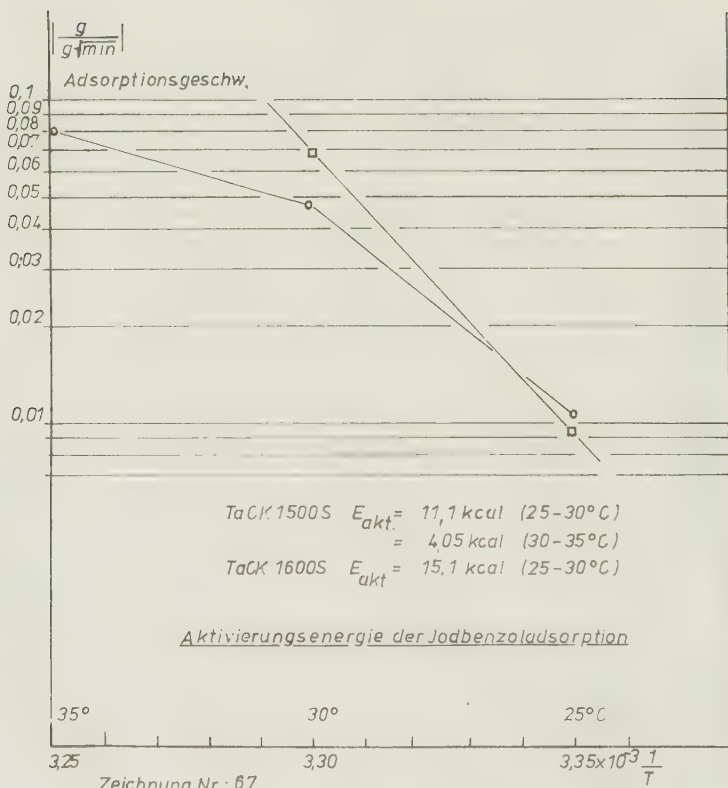


Kinetik der Jodbenzoldesorption
an TaCK 1600 S



Kinetik der Jodbenzoldesorption
an TaCK 1500 S





Aus den wenigen Messungen ist sicher noch keine exakte Aussage abzuleiten. Es scheint jedoch, als ob E_{akt} . (Jodbenzol) sich mit T stark ändert - mit steigender Temperatur abnimmt. Möglicherweise werden Rotationen des adsorbierten Jodbenzols angeregt, die den Poreneintritt erleichtern. Dies ist allerdings noch sehr unsicher. Um diese Vermutung zu bestätigen, sind aber langwierige Messungen vonnöten, für die hier keine Zeit war.

Messungen mit dem Mikrokalorimeter

Aus den Kapiteln über die Adsorptionsmessungen folgt die Problematik meiner Arbeit. Die Porengrößenanalyse ist durch die Stickstoffadsorption nicht mehr möglich, da wir durch das t-plot-Verfahren auf Aussagen über $r > 3,4 \text{ \AA}$ eingeschränkt sind. Die Adsorption organischer Moleküle bringt zwar eine recht gute Charakterisierung der bei hohen Temperaturen getemperten Proben, doch die Adsorptionseigenschaften der im Temperaturbereich $780^\circ - 1450^\circ\text{C}$ getemperten Proben unterscheiden sich nicht signifikant. Hier müßten wir sicher noch größere Moleküle zur Adsorption finden. Doch dies ist die Schwierigkeit: Es bieten sich zwar einige schöne Verbindungen an (Adamantan und Siliconöl DC 705, Pentaphenyl-Trimethyl-Trisiloxan und ähnliche), allerdings ist der Dampfdruck dieser Adsorptive so gering, daß eine Adsorption aus dem Dampfraum ausscheidet.

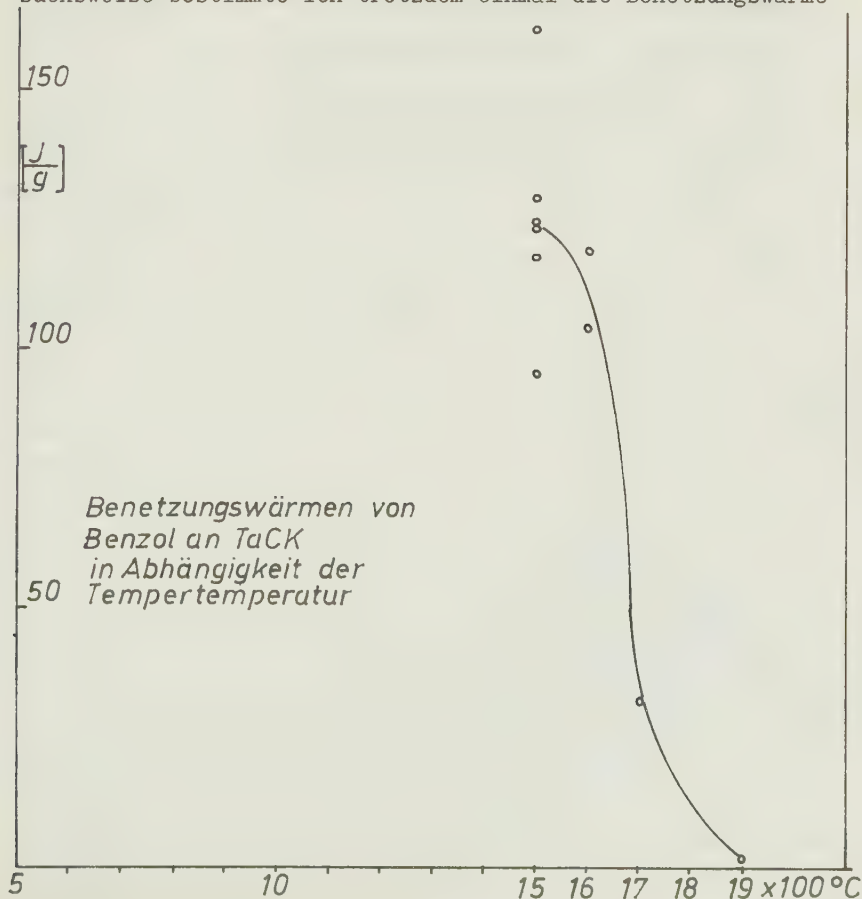
In dem Kapitel über die Untersuchungsmethoden empfahl ich für diesen Fall die Messung von Benetzungswärmen am Mikrokalorimeter. Dies ist auch der Weg, den ich einschlug. Doch wie das so oft mit empfindlichen Meßgeräten ist, traten hier bald Störungen auf, die eine weitere Messung sinnlos erscheinen ließen. Der Vollständigkeit halber seien hier die spärlichen Ergebnisse und die leidigen Störungen aufgezählt.

Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um ein LKB Mikrokalorimeter, Typ 10700. Es ist für Durchflußmessungen eingerichtet, kann aber auch mit einer Batch-Zelle (evakuierbare und verschließbare Meßzelle für Stoßmessungen) ausgerüstet werden. Mich interessierte in erster Linie die Batch-Zelle.

Die Wärmemessung erfolgt über zwei Reihen von Thermoelementen, deren Meßspannung von einem Brückenverstärker auf einen Kompensationsschreiber mit Disk-Integrator gegeben wird. Die kleinste

noch meßbare Wärmemenge beträgt $200 \mu\text{J}$.

Zum Eichen der Wärmemenge lassen sich definierte Wärmen durch einen Heizwiderstand erzeugen. Doch hier liegt auch schon die Hauptschwierigkeit. Das Gerät war nicht in der Lage über mehrere Meßbereiche, die für meine Untersuchung vonnöten waren, eine Reproduzierbarkeit von besser als 6 % zu liefern. Die zusätzlichen Schwierigkeiten mit der Vakuumdichtigkeit der Batch-Zelle und die schlechte Beschaffung von Ersatzteilen konnte ich schon durch selbstgebastelte Zellen beheben, doch gegen die schlechte Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse kam ich nicht an. Diese Fehler verstärkten sich noch durch die kleine Einwaage. Versuchsweise bestimmte ich trotzdem einmal die Benetzungswärme



von Benzol an TaCK. Diese zeigte - abgesehen von der gerätebedingten, starken Streuung - Ansätze eines ähnlichen Ganges innerhalb der Temperreihe wie bei den Oberflächenmessungen. Es wäre aber sinnlos gewesen, die geringen Mengen Substanz, die zur Verfügung standen, an einem defekten Gerät zu vergeuden. So kann ich nur auf eine spätere Gelegenheit hoffen, diese mir wichtig erscheinenden Messungen nachzuholen.

Literaturwert der Benetzungswärme von Benzol an Kohlenstoff
 $= 114 \text{ erg/cm}^2 = 0,114 \text{ J/m}^2$ (79).

Gemessene Benetzungswärmen (25°C) von Benzol an TaCK

- Bezogen auf die Oberfläche (BET) -

$$\text{TaCK 1500S} = 105 \text{ erg/cm}^2 = 0,105 \text{ J/m}^2$$

$$\text{TaCK 1600S} = 129 \text{ erg/cm}^2 = 0,129 \text{ J/m}^2$$

$$\text{TaCK 1700S} = 66 \text{ erg/cm}^2 = 0,066 \text{ J/m}^2$$

$$\text{TaCK 1900S} = 428 \text{ erg/cm}^2 = 0,428 \text{ J/m}^2$$

Gaschromatographische Untersuchungen

Bis jetzt habe ich in meiner Arbeit über die Molekularsiebeigenschaften von Carbidkohlenstoffen eine Unmenge Adsorptionen getätigt, doch den echten Siebeffekt, die Trennung, noch nicht untersucht. Am besten eignet sich wohl zu diesem Zweck ein Flow-System, wie es die Gaschromatographie darstellt. Es ist von einer Anzahl Autoren über solche Arbeiten berichtet worden (328384).

Die Theorie

Gregg und Stock (80) zeigten, daß man aus den Durchbruchprofilen der Peaks die Adsorptionsisotherme ermitteln kann. Wolff und Beyer (80) sowie Steele und Halsey (84) geben verschiedene Methoden der Oberflächenbestimmung mittels Gaschromatographen (GC) an. Die bessere Charakterisierung von Molekularsiebeigenschaften erhoffe ich mir von den Adsorptionsenergien. Cremer und Mitarbeiter (82) kamen von kinetischen Vorstellungen ausgehend zu folgender Beziehung:

$$\Delta G = RT \ln \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}$$

Bei vernachlässigter Adsorptionsentropie $\Delta G \simeq \Delta H$

$$\ln V_R = \frac{\Delta H}{RT} + \text{Const}$$

t_1 = Retentionszeit des Adsorptivs

t_2 = Retentionszeit von nicht adsorbierter Vergleichssubstanz z.B. He

V_R = Retentionsvolumen

R = Gaskonstante

T = abs. Temperatur

ΔH = Sorptionsenthalpie

ΔG = Freie Desorptionsenergie

Es werden hier folgende Vereinfachungen gemacht:

- 1.) Die Konzentration des Adsorptivs ist so gering, daß keine nennenswerten Blockierungen der Oberfläche eintreten.
(Verbleiben im linearen Teil der Adsorptionsisotherme)
- 2.) Beim Vergleich zweier Festkörperoberflächen soll nur die Adsorptionsfähigkeit der aktiven Stellen, nicht aber ihre Zahl verschieden sein.
- 3.) Verzögerung der einzelnen Molekelsorten wird nur durch Adsorption verursacht.
- 4.) Die Moleküle beeinflussen sich gegenseitig nicht.
- 5.) Das Adsorbens wird so behandelt, als ob es lauter gleichartige Adsorptionszentren mit einer mittleren Adsorptionsenergie besäße.

Habgood und Halan (85) vereinfachen dieses Modell weiter und bestimmen so die Adsorptionswärme aus der Steigung der gegen $1/RT$ aufgetragenen Werte von $\log a$, wobei a folgendermaßen definiert ist:

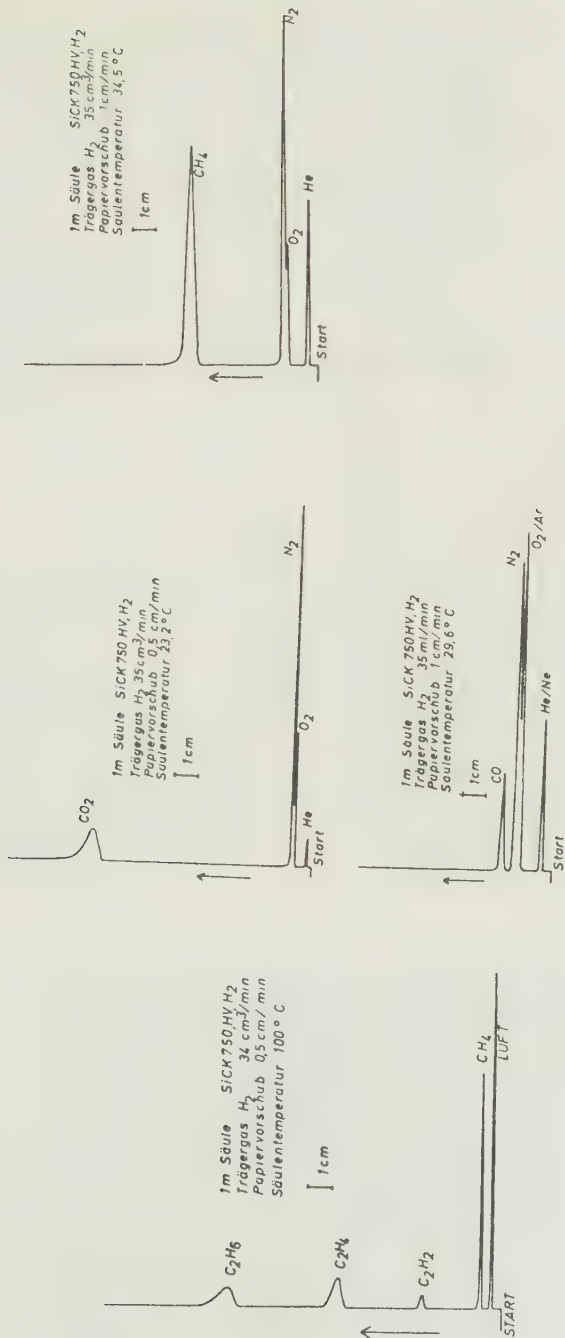
$$a = (V_R^0 - V_d^0) / W \cdot 273/T$$

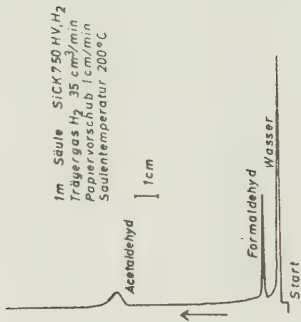
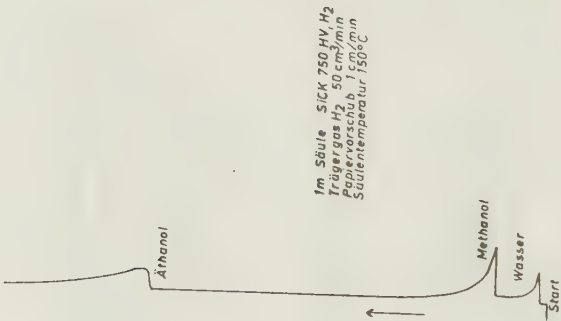
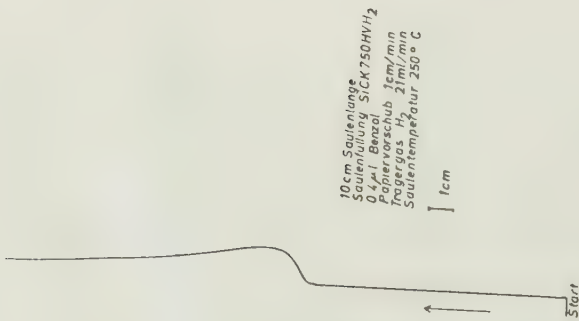
V_R^0 = Grenze des Retentionsvolumens
für abnehmende Konzentration
des Adsorptivs

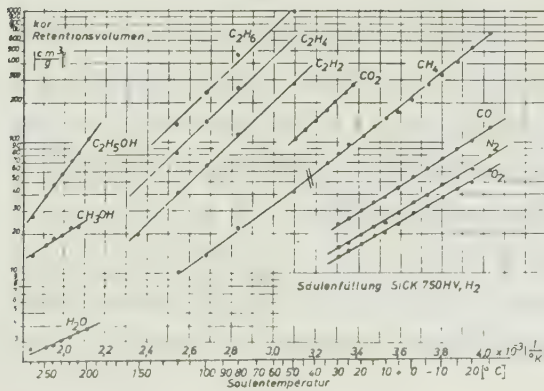
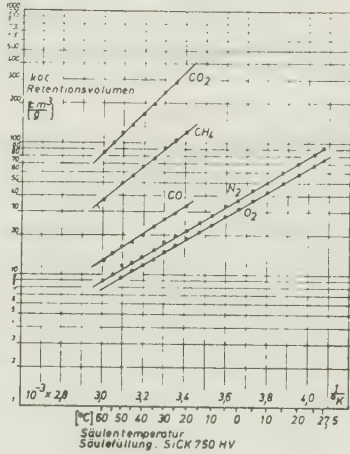
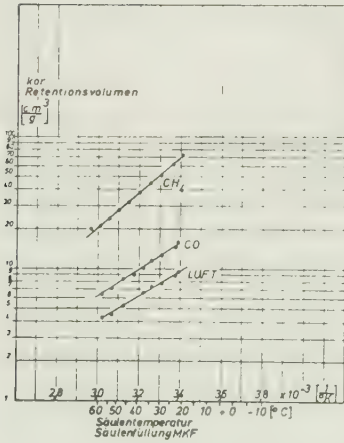
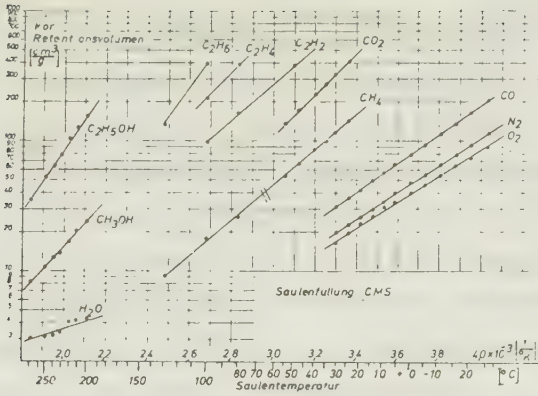
V_d^0 = Retentionsvolumen einer nicht
adsorbierten Substanz

W = Gewicht des Adsorbens

a entspricht demnach dem geraden Anfangsteil der Adsorptionsisotherme in ml bezogen auf 1 g Adsorbens und korrigierte Standardtemperatur. Die nach dieser Methode erhaltenen ΔH -Werte sind um einen Betrag RT größer als die nach Cremer et al. berechneten. Dies dürfte, da ohnehin die gemachten Vereinfachungen nicht immer voll zutreffen und eine gewisse Schwankungsbreite der Meßergebnisse in Kauf genommen werden muß, von keiner zu großen Bedeutung sein.







Verwendetes Gerät

Als Detektor benutzte ich einen Wärmeleitdetektor des Gaschromatographen F 11 der Firma Perkin Elmer. Als Trägergas wurde Wasserstoff verwendet. Zur Erzeugung definierter Temperaturen benutzte ich ein Temperaturbad, das im Bereich von $-27,5$ bis $+30^{\circ}\text{C}$ durch einen Kryostaten TUK 30 der Firma Lauda, im Bereich $+20$ bis $+60^{\circ}\text{C}$ durch einen Thermostaten NBD 8/17 der Firma Lauda konstant gehalten wurde. Bei Messungen im Temperaturbereich über $+60^{\circ}\text{C}$ wurde der wesentlich ungenauer regelnde Ofen des F 11 Gaschromatographen benutzt (mit x gekennzeichnet im Diagramm). Die Gasströmung wurde mittels eines Seifenblasenströmungsmessers festgestellt.

Durchführung der gaschromatographischen Messung

Um einen Vergleich zu meinen Carbidkohlenstoffen zu erhalten, untersuchte ich gleichzeitig einen von Kaiser (1869) beschriebenen Polyvinylidenchlorid-Kohlenstoff (CMS). Zu weiteren Vergleichen zog ich einen Molekularsieb-Kohlenstoff aus Frankreich und ein ähnliches Produkt aus den Vereinigten Staaten hinzu. Ich benutzte 1 m lange 1/8 Zoll starke Metallsäulen, die ich mit Molybdänfritten verschloß. Zum Füllen wurde die einseitig mit einer Fritte geschlossene Stahlsäule mit dem verschlossenen Ende an eine Pumpe angeschlossen. Von dem anderen Ende her wurde nun die Säule mittels eines Trichters unter starkem Schütteln (Vibrator) gefüllt. Wegen des besseren Schichtens und des geringeren Strömungswiderstandes wählte ich ausschließlich grobgekörnnte Proben (0,1 mm). Ich benutzte folgende Säulenfüllungen:

- | | |
|---|--------|
| 1) SiCK 750 HV <i>gek</i> | 4) MKF |
| 2) SiCK 750 HV, H_2 <i>gek</i> | 5) MKU |
| 3) CMS | |

Ergebnisse

Bei den Messungen zeigte sich sehr schnell die gute Trennwirkung der SiCK. So wurde Luft schon bei Raumtemperatur in ihre Bestandteile zerlegt, was sonst erst durch Zeolithe möglich ist. Dies ist wieder ein sicheres Zeichen für Mikroporen. Der Vorteil, den SiCK vor Zeolithen hat, ist, daß eine Trennung von CO und CO₂ neben O₂ und N₂ mit ein und derselben Säule möglich ist. Die polaren Eigenschaften von CO₂, H₂O und Alkohol erlauben eine Trennung mit Zeolithen nicht, weil sie zu fest gebunden werden.

Die Trennung von H₂O, Methanol und Äthanol gelingt mit SiCK ebenfalls, doch treten hier Schleppen auf. Formaldehyd und Acetaldehyd ließen sich mit ähnlichem Erfolg trennen. Bei den niedrigen Fettsäuren wurde die Schleppe zu breit, sodaß hier eine vernünftige Trennung nicht zu bewerkstelligen war. Helium und Neon wurden nicht aufgetrennt, ebenso konnte ich Argon und Sauerstoff nicht trennen. Aromaten und höhere Kohlenwasserstoffe ließen sich mit den hier verwendeten Säulen (SiCK, CMS) nicht mehr untersuchen. Erst als versuchsweise 10 cm lange Säulen mit SiCK bzw. CMS benutzt wurden, konnte ich die Peaks identifizieren. Doch selbst jetzt ist noch eine sehr starke Schleppe zu sehen (siehe Abbildgn.).

Diese Schleppen sind lt. Kaiser (18,69) durch den geringen Gehalt von anorganischen Verunreinigungen bedingt, die sich trotz sorgfältigster Herstellung nicht vermeiden ließen. H. P. Boehm glaubt, daß die Schleppen durch hydrophile Zentren (z.B. Oberflächenoxide oder Ta₂O₅ bzw. SiO₂ etc.) verursacht werden (86). Kaiser schlug eine zweite Behandlung mit Wasserstoff, Wasserdampf oder Methanol vor, um diese Verunreinigungen zu beseitigen. Ich behandelte eine zweite Probe (siehe Kapitel Herstellung), die der ersten entsprach, bei 800°C im H₂-Strom. Die Schleppen ließen sich allerdings auch so nicht ganz beseitigen.

Durch die Nachbehandlung wurde die Kohle verändert:

Oberfläche (BET)

SiCK vor H ₂ -Behandlung	1114 m ² /g
SiCK nach H ₂ -Behandlung	1317 m ² /g

Dies ist wohl mit einer Erweiterung der Poren zu erklären.

P. Breisacher u. P. C. Marx beschrieben, daß schon von 360°C ab durch Reaktion von H₂ an Kohlenstoff Methan und andere Kohlenwasserstoffe entstehen (87). Die CMS-Kohle, die von ganz anderen Ausgangssubstanzen hergestellt wird, zeigt die erwähnten Schleppen nicht, deckt sich aber in ihren Eigenschaften sonst ziemlich mit meiner SiCK. Die Kohlenstoffe MKF und MKU waren nicht in der Lage Luft aufzutrennen. Auch war es eigenartigerweise nicht möglich, CO₂ bis 60°C wiederzufinden. Erst ab 100°C zeigte sich ein stark verbreiteter CO₂-Peak. Methan wurde von Luft abgetrennt. Äthan und höhere Kohlenwasserstoffe kommen bei 64°C nicht mehr zum Vorschein. Das Adsorptionsverhalten läßt auf definierte, aber etwas größere Porenradien schließen als bei SiCK und CMS zu finden sind.

Die Adsorptionsenergien sind mit 2,3 bis 10 kcal/mol in dem Rahmen, den man erwarten kann. Allzu große Ansprüche an die Genauigkeit dürfen wir aus den obenerwähnten Gründen nicht stellen. Es ist ein stetiger Anstieg der Adsorptionsenergien mit wachsendem Molekulargewicht zu verzeichnen. Am auffallendsten sind die niedrigen Werte für Wasser. Es zeigt sich hier die wenig polare Eigenschaft unseres Säulenfüllmaterials. Wir haben hiermit eine sehr gute Trennmöglichkeit für niedermolekulare Gase wie Rauchgas, Erdgas oder Stadtgas. Durch die guten Trennmöglichkeiten und die niedrigen Herstellungskosten sollte sich der Siliciumcarbidkohlenstoff für eine technische Anwendung eignen.

Am Gaschromatographen gemessene Adsorptionsenergien ($\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$)

Substanz	CMS	SiCK 750 HV, H ₂	SiCK 750 HV	MKF
Argon =				
Sauerstoff	4,62	4,14	4,13	4,44
Stickstoff	4,87	4,33	4,30	
Methan	6,23	5,61	5,84	6,14
Kohlenmonoxid	5,05	4,63	4,59	4,53
Kohlendioxid	7,32	6,91	6,88	
Acetylen	6,54	6,9		
Äthylen	8,06	8,09		
Äthan	10,66	10,5		
Wasser	2,63	2,39		
Methanol	7,67	4,25		
Äthanol	10,77	9,8		

Errechnet aus dem geraden Teil des Retentionsvolumen - $1/T$ -
diagramm

Vergleichswerte für graphitierten Ruß (95)

Substanz	Adsorptionsenergie ($\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$)
Stickstoff	2,6
Argon	2,8
Kohlendioxid	5,9
Methanol	9,9
Wasser	6,7
Methan	3,7
Äthan	5,8
Äthylen	5,0

Aus dem Vergleich der von mir gemessenen Adsorptionswärmen mit denen von Kiselev (95) gemessenen ergibt sich ein weiterer Hinweis auf Mikroporen. Die von mir gemessenen Adsorptionswärmen an SiCK waren für die meisten Gase etwa doppelt so groß wie die Adsorptionswärmen dieser Gase an der Oberfläche von graphitisiertem Ruß, also einer frei zugänglichen Oberfläche, die homogen aus Basisflächen des Graphits besteht.

Versuch einer Sauerstoffanreicherung

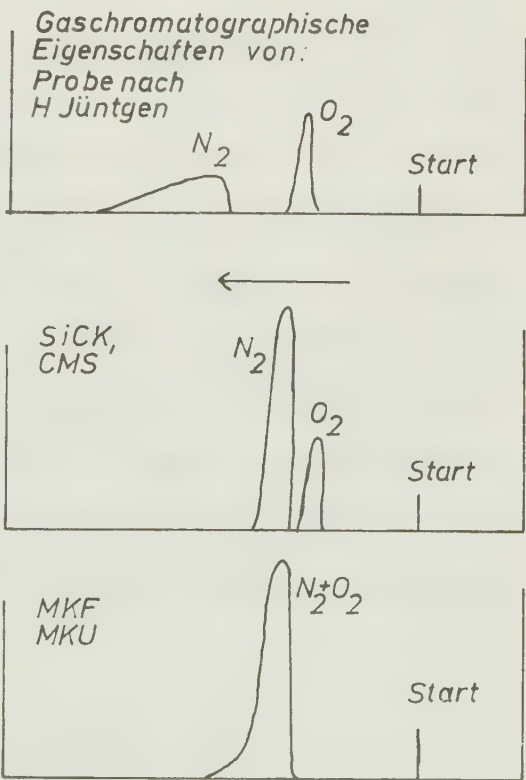
Walker (88) beschrieb, daß es ihm möglich war, mittels Polyvinylidenchlorid-Kohlenstoff Sauerstoff aus der Luft anzureichern. Er kam bei einem ersten Arbeitsschritt von 20 % auf 35 % O_2 . Im zweiten Arbeitsschritt ging er von 35 % aus und erreichte etwa 50 % O_2 . H. Jüntgen, K. Knoblauch et al. (89,90) konnten eine noch stärkere Anreicherung erzielen (80 %). Der Grund für diese Anreicherung ist die unterschiedliche Adsorptionsgeschwindigkeit von Sauerstoff und Stickstoff. Das kleinere Sauerstoffmolekül wird relativ rasch adsorbiert. Stickstoff wird etwas langsamer adsorbiert, dadurch kommt es in der kurzen Zeit nicht zur Gleichgewichtseinstellung. Sehr anschaulich zeigt sich das,

wenn man die erwähnten Kohlenstoffe gaschromatographisch untersucht (99).

Siehe Zeichnung Nr. 69

Die Schleppe des Stickstoffpeaks wird durch die langsamere Adsorption (aktivierete Diffusion) hervorgerufen.

Dieser Effekt wird in einer Bettanordnung ausgenutzt. Die evakuierte oder mit Helium gespülte Probe wird eine kurze, definierte Zeit lang mit Luft



Zeichnung Nr: 69

gespült. Die adsorbierte, mit Sauerstoff angereicherte Luft wird anschließend abgepumpt und alsbald in einen zweiten Anreicherungsprozeß geschickt. Es wurden schon Berechnungen nach der Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens angestellt (89). Es zeigte sich, daß bei nicht zu hohen Ansprüchen an den Sauerstoffgehalt dieses Verfahren dem Linde-Verfahren (Luftverflüssigung und fraktionierte Destillation) wirtschaftlich überlegen ist. Zur Erzeugung noch höherer Sauerstoffgehalte kann dieses Verfahren jetzt noch nicht beitragen. Doch ist vielleicht die Kombination mit dem Linde-Verfahren hier der mögliche Ausweg.

Beim Vergleich der Sauerstoff- und Stickstoff-Peakprofile unserer gaschromatographischen Untersuchung mit der Zeichnung Nr. 69 scheint es aber zweifelhaft, ob die hier untersuchten Proben diesen Effekt zeigen. Ich vergewisserte mich trotzdem. Die Proben (SiCK, MKU und MKF) wurden in einem evakuierbaren und verschließbaren U-Rohr so untergebracht, daß ein zu großes Verstauben verhindert wurde. Die Evakuierung erfolgte mit einer Motorpumpe. Anschließend wurde verschieden lang mit Luft gespült (5 sec. - 5 min.) und kurz die überschüssige Luft abgepumpt. Die adsorbierten Gase wurden anschließend mit einer Motorpumpe abgepumpt und in einer Gummiblase am Auslaßstutzen der Pumpe gesammelt. Diese Gasproben wurden dann gaschromatographisch quantitativ analysiert. Wie erwartet, zeigte sich innerhalb der Meßfehler keine Sauerstoffanreicherung. Die von Walker und H. Jüntgen benutzten Proben besitzen offensichtlich noch wesentlich engere Porenradien als die hier beschriebenen.

Diskussion der Ergebnisse

Der bei der Chlorierung der Carbide entstehende Kohlenstoff ist in vieler Hinsicht ungewöhnlich. Bei der Herstellung der Kohlenstoffe ändert sich die äußere Gestalt der Ausgangsverbindungen nicht (Pseudomorphose). Aus dieser Beobachtung und aus den hochauflösenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen möchte ich ein Strukturmodell, ähnlich einer Wellpappe, aufstellen. Die einzelnen Kohlenstoffschichten sind in dem nicht getemperten Kohlenstoff recht stark gewellt. Es kommt zur Bildung kleiner Hohlräume (Poren) [Zeichnung Nr.: 20 Seite: 62]

Bei niedriger Herstellungstemperatur sind fast keine Röntgenreflexe erkennbar, was aber vielleicht auf den starken Untergrund zurückzuführen ist. Nach Entfernung der adsorbierten Verunreinigung durch Entgasen bei 750°C findet man die Reflexe eines parakristallinen Kohlenstoffs.

Aus der Verbreiterung der Reflexe ergaben sich ungewöhnlich große L_a -Werte bei niedrigen L_c -Werten. Im Bereich $1100^{\circ} - 1600^{\circ}\text{C}$ wurden $L_a > 100 \text{ \AA}$ und $L_c \approx 13 \text{ \AA}$ gemessen; zum Vergleich: bei Rußen beobachtet man $L_a = 50 - 60 \text{ \AA}$, $L_c = 50 - 70 \text{ \AA}$. Kohlenstoff mit derart großen L_a -Werten bei gleichzeitig kleinen L_c -Werten wurde meines Wissens vorher noch nie beschrieben. Beim Erhitzen über $1500^{\circ} - 1700^{\circ}\text{C}$ ist am Anwachsen der L_a - und L_c -Werte die Umstrukturierung der Proben zu bemerken. Die C-Ebenen wachsen stark an, auch die Schichtung nimmt nun bedeutend zu. Das Porenvolumen wird sehr klein. Es tritt immer mehr der Charakter von Schlitzporen auf, die dann aber schließlich auch verschwinden.

Bei Temperaturen über 2000°C entsteht Graphit. Um bei dem Modell von der Wellpappe zu bleiben, so geht die gewellte Struktur immer mehr in eine brettartige über (Bereich $780^{\circ} - 1100^{\circ}\text{C}$),

diese bedingt eine gewisse Aufweitung des Porenvolumens; mit zunehmender Tempertemperatur werden die einzelnen Lagen der Wellpappe immer mehr gestreckt (1500° - 1700°C). So ließe sich das Anwachsen der L_a - und L_c -Werte erklären. Das Porenvolumen nimmt dabei stark ab. Es kommt zur Ausbildung von Schlitzporen. Von 1900°C ab liegen die Schichten, von geringen Störungen noch abgesehen, schon fast parallel. Die großen L_a - und L_c -Werte deuten auf die bessere Ordnung hin. Bei 2800°C ist schon die Ordnung eines Graphits erreicht.

Für das Adsorptionsverhalten hat dies einige Konsequenzen. Wir konnten im Bereich von 500° - 1000°C eine gute Bestätigung der Gurvitsch-Regel finden. Die anderen Porenbestimmungsmethoden versagen wegen der Enge der Poren. Die Adsorption von Stickstoff ergab eine Typ I-Isotherme, was darauf zurückzuführen ist, daß bei kleinen p/p_0 -Werten unverhältnismäßig viel N_2 adsorbiert wird. Die nach der B.E.T.-Theorie errechneten Oberflächen erweisen sich folglich als zu groß. Eine Hysteresis wurde bei der Desorption nicht beobachtet. Die sonst übliche Porenbestimmungsmethode (t-plot) ließ sich nicht anwenden, weil wegen des Auftretens von Mikroporen keine Geraden erhalten wurden, die durch den Ursprung gehen. Diese Mikroporen sind in der Mehrzahl kleiner als der doppelte Stickstoffdurchmesser. Eine Adsorption von Helium wurde nicht beobachtet.

Kohlendioxid wurde bei verschiedenen Temperaturen adsorbiert. Obwohl sich die Dubinin-Gleichung nicht anwenden ließ, so zeigten diese Messungen doch sehr deutlich die Behinderung der CO_2 -Moleküle bei der Diffusion in die Poren. Es wurde bei -79°C weniger CO_2 adsorbiert als bei 0°C . Bei -79°C stellte sich das Adsorptionsgleichgewicht sehr langsam ein, was auf aktivierte Diffusion schließen läßt.

Die aufschlußreichsten Ergebnisse brachte aber die Adsorption

ausgewählter organischer Verbindungen. Abgesehen von der Bestimmung des Porenvolumens aus dem Volumen des Adsorbats konnten verschiedene Molekularsiebeeffekte beobachtet werden, die besonders deutlich bei Vergleich der einzelnen Adsorptionswerte unterschiedlicher Adsorptive mit denen des Benzols hervortraten. Auf Grund der flachen Form des Benzols ist dieses recht gut geeignet, diese Substanzen zu charakterisieren. Nur die monosubstituierten Homologen des Benzols waren diesem ebenbürtig. Hier kam es bei Toluol und Chlor- bzw. Brombenzol sogar zu noch höheren Adsorptionsbeträgen als beim Benzol selbst. Die stärker gewinkelte Form der Isothermen deutet auf eine größere Adsorptionsenergie hin. In der Homologen-Reihe Chlor-, Brom-, Jodbenzol erwies sich das Jodbenzol als zu groß geraten. Die Isomeren des Pentans zeigten ein ähnliches Verhalten. Im niedrigen Temperaturbereich bis 1100°C ließ sich die Porenaufweitung durch eine Abnahme des Molekularsiebeeffektes bestätigen. Auch die Abnahme der Porosität im Nachbehandlungsbereich von 1500° - 1700°C , die in der Stickstoffadsorption zu finden war, spiegelt sich in der Adsorption organischer Moleküle wieder. Mit ihnen ließ sich aber noch ein viel differenzierteres Bild entwickeln. Es waren charakteristische Knicke der Molekularsiebeigenschaften bei den charakteristischen Temperaturen zu finden, die von der Nachbehandlungstemperatur, aber auch vom Adsorptiv abhängen. Auch trat immer mehr der schlitzförmige Charakter der Poren in Erscheinung, was sich an der relativen Abnahme des Adsorptionsbetrages kugelförmiger Moleküle wie CCl_4 , Neopentan etc. gegenüber den Benzolwerten erkennen ließ. Bei dem sperrigen Jodbenzol konnte eine aktivierte Diffusion nachgewiesen werden. Es fanden sich Hinweise, daß die recht hohe Aktivierungsenergie für die Diffusion oberhalb 30°C bedeutend abnimmt. Ob es sich hierbei um einen realen Effekt

handelt, der auf Zustandsänderungen in der adsorbierten Phase beruht, kann auf Grund der wenigen vorliegenden Messungen nicht entschieden werden. Es sind noch umfangreiche Messungen erforderlich.

Die ungewöhnliche Porenstruktur dieser Carbidkohlenstoffe kann also, wie hiermit gezeigt wurde, durch Tempern variiert werden.

Auf Grund der Pseudomorphose ist die Herstellung von kompakten, gekörnten Proben möglich; die Verwendung in der Gaschromatographie finden können. Der Trenneffekt der untersuchten Carbidkohlenstoffe konnte sehr deutlich bei der praktischen Anwendung als Säulenfüllmaterial im Gaschromatographen gezeigt werden.

Die untersuchten Substanzen waren in der Lage, bei Raumtemperatur Luft in die Bestandteile Sauerstoff und Stickstoff aufzutrennen. Die Auftrennung anderer niedermolekularer Gase gelang ebenfalls recht gut, wovon besonders die Trennung von CO_2 und CO interessieren dürfte. Diese Kohlenstoffe sind also in Zeolithen und gewöhnlichen Aktivkohlen bei Gasanalysen überlegen, weil an einer Säule O_2 , N_2 , CO und CO_2 getrennt werden können. Alkohole, Aldehyde und Wasser konnten ebenfalls aufgetrennt werden, doch zeigten sich hier leider Schleppen. Benzol, Cyclohexan und Toluol ließen sich selbst mit extrem kurzen (10 cm) Säulen nicht vernünftig untersuchen. Diese Stoffe werden zu fest adsorbiert.

Die aus der Temperaturabhängigkeit der Retentionsvolumina errechneten Adsorptionswärmen waren für die meisten Gase etwa doppelt so groß, wie die Adsorptionswärmen dieser Gase an der Oberfläche von graphitisiertem Ruß, also einer frei zugänglichen Oberfläche, die homogen aus Basisflächen des Graphits besteht. Auch hier macht sich die Enge der Poren deutlich bemerkbar. Es kann abschließend bemerkt werden, daß der ursprüngliche Wunsch

nach einem Kohlenstoff, der bei möglichst niedriger Temperatur hergestellt wird, zu keinen besseren Eigenschaften im Vergleich zu den Siliciumcarbid-Kohlenstoffen führt. Im Gegenteil ist mit der Verwendung anderer Carbide als Ausgangssubstanz der Nachteil eines höheren Gehalts an zurückgehaltenem Metallchlorid und Chlor verbunden. Erst durch nachträgliche Vakuumbehandlung bei 750°C verschwinden diese Verunreinigungen weitgehend. Bei Siliciumcarbid, das bei mindestens 800°C chloriert werden muß, treten diese Probleme wegen der größeren Flüchtigkeit des SiCl_4 nicht auf. Siliciumcarbid bietet gegenüber Tantal- und Niobcarbid den Vorteil des niedrigeren Preises. In den Sorptionseigenschaften und dem Temperverhalten sind die verschiedenen Carbidkohlenstoffe prinzipiell gleich. Die relativ geringen Herstellungskosten und die günstigen Sorptionseigenschaften sollten Siliciumcarbid-Kohlenstoff kommerziell interessant erscheinen lassen.

Zusammenfassung

In den vorliegenden Untersuchungen wird eine neue Art Kohlenstoff beschrieben. Aus drei Carbiden (TaC , NbC und SiC) wurde bei 550°C (NbC und TaC) bzw. 900°C (SiC) durch Reaktion mit Chlorgas Kohlenstoff hergestellt. Die entstandenen Kohlenstoffe zeigten die gleiche äußere Form wie die Ausgangscarbide.

Siliciumcarbid-Kohlenstoff (SiCK) konnte mit etwa 1 % Aschegehalt hergestellt werden, Niobcarbid-Kohlenstoff (NbCK) und Tantalcarbid-Kohlenstoff (TaCK) enthielten trotz eines Reinigungsprozesses mit konzentrierter Salzsäure und konzentriertem wässrigen Ammoniak bis zu 7 % Schwermetallbestandteile. Der Chloridgehalt war bei diesen beiden Proben mit 1,3 % ebenfalls verhältnismäßig hoch. Durch Erhitzen im Hochvakuum auf 750°C konnte der Schwermetallgehalt auf unter 1 % gesenkt werden.

Die Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 800° und 1900°C getempert.

Die getemperten Proben wurden durch Röntgenaufnahmen nach Debye-Scherrer charakterisiert. Aus den Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe wurden die Schichtgrößen bestimmt. Die bis zu 1600°C getemperten Proben zeigten im Vergleich zu anderen Kohlenstoffen, wie z.B. Rußen oder Aktivkohlen ungewöhnlich grosse Abmessungen in Schichtrichtung (L_a) bei gleichzeitig ungewöhnlich kleinen Dicken der Schichtpakete (L_c). Nach Tempern bei 2800°C entsteht gut ausgebildeter Graphit. Schon bei 1500°C traten schwache Röntgenreflexe einer graphitierten Phase auf.

Die Proben erwiesen sich als Mikroporös. Die Messung der Stickstoffadsorption bei -195°C ergab eine Typ I-Isotherme. Bei der

Desorption war keine Hysteresis zu verzeichnen. Das t-plot-Verfahren konnte die Proben nur schlecht charakterisieren, da der Porenradius zu klein war. Die nach B.E.T. errechneten spezifischen Oberflächen (bis zu $1500 \text{ m}^2/\text{g}$) erwiesen sich durch Persorption als zu groß. Mit steigender Tempertemperatur wurde weniger Stickstoff adsorbiert.

Eine Heliumadsorption wurde nicht beobachtet. CO_2 wurde bei 0°C und -79°C adsorbiert. Versuche, das Mikroporenvolumen nach Dubinin und Raduschkewitsch aus der CO_2 -Adsorption zu errechnen, ergeben bei -79°C ein kleineres Porenvolumen als bei 0°C . Die Dubinin- Raduschkewitsch-Methode war nicht vollständig, da keine lineare Beziehung vorlag. Die langsame Gleichgewichtseinstellung bei -79°C deutet auf aktivierte Diffusion hin.

Eine Porencharakterisierung wurde durch Adsorption organischer Verbindungen erzielt. Es wurden Benzol, Cyclohexan, CCl_4 , n-Pentan, Isopentan, Neopentan, α -Pinen, Toluol, o-Xylol, Chlor-, Brom- und Jodbenzol adsorbiert. Nach der Gurvitsch-Regel konnte das Porenvolumen bestimmt werden, daß dem bei Erhaltung der äußeren Abmessungen der ursprünglichen Carbidteilchen errechneten Porenvolumen bei den kleinen Adsorptivmolekülen nahe kam.

Die bis zu 1450°C getemperten Proben zeigten nur geringen Molekularsiebeffekt. Mit zunehmender Tempertemperatur tritt bei abnehmendem Adsorptionsbetrag ein immer stärker werdender Molekularsiebeffekt auf. Dabei erwiesen sich die bei 1600° und 1700°C getemperten Proben als schlitzporig. So wurde in Bezug auf die Benzoladsorption wesentlich weniger Cyclohexan, CCl_4 , α -Pinen und Neopentan adsorbiert. Die Pentane zeigten mit zunehmender Verzweigung immer geringere Adsorptionsbeträge. Von den monohalogenierten Benzolen wurde mit Ausnahme des

Jodbenzols stets mehr adsorbiert als vom Benzol selbst.

Jodbenzol zeigte im Gegensatz zu Benzol eine aktivierte Diffusion. Die Aktivierungsenergie beträgt bei 25°C etwa 11 - 15 kcal/mol.

Messungen der Benetzungswärmen mußten wegen Defekt des Gerätes eingestellt werden. Die begonnenen Messungen zeigten auch hier eine Abhängigkeit von der Tempertemperatur.

Gaschromatographisch konnte mit Siliciumcarbidkohlenstoff O_2 , N_2 und andere niedermolekulare Gase wie CO , CO_2 , Methan, Äthan, Äthylen und Acetylen getrennt werden. Wasser, Methanol, Äthanol sowie Formaldehyd und Acetaldehyd ließen sich ebenfalls trennen. Der Vergleich mit anderen Molekularsieb-Kohlenstoffen zeigte die gute Trennwirkung von SiCK.

Eine Sauerstoffanreicherung aus Luft wurde versucht. Eine Anreicherung trat aber nicht ein.

Aus den Retentionsvolumina wurden Adsorptionswärmen bestimmt. Beginnend mit O_2 war hier ein stetiges Anwachsen mit der Molekülgröße zu erkennen. Die Absolutbeträge der Adsorptionswärmen waren deutlich größer als bei nicht porösem Kohlenstoff.

Nach Angaben russischer Autoren wurde Kupferacetylid mit Fe^{3+} -Ionen zu elementarem Kohlenstoff oxidiert. Es entsteht ein typischer parakristalliner Kohlenstoff. Die russischen Autoren hatten aus dem Auftreten scharfer Röntgenreflexe auf das Vorliegen einer neuen Kohlenstoffmodifikation "Carbyn", einem Polyacetylen $(-C\equiv C)_n$ geschlossen. Die meisten dieser Reflexe lassen sich auf Verunreinigung des Kohlenstoffes mit Cu , $CuCl$ und Cu_2O zurückzuführen.

Literatur:

- 1) H.P.Boehm u. U.Hofmann:
Z.anorg.allg.Chem. 58 (1955) 278
- 2) Ahmed El Goresy:
Naturwissenschaften 56 (1969) 493
- 3) Bundy u. Kaspar:
Chem.Physics 46 (1967) 3437
- 4) A.M.Sladkov, V.I.Kasatochkin, Yu.P.Kudryavtsev u.
V.V.Korshak Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya 12 (1968) 2697, engl.Übs. Seite 2560
- 5) V.I.Kasatochkin, V.V.Korshak, Yu.P.Kudryavtsev
A.M.Sladkov u. I.E.Sternberg:
Carbon 11 (1973) 70
- 6) R. Sappok:
Chemie in unserer Zeit 5 (1970) 45
- 7) A.Neuhaus:
Angew.Chem. 66 (1954) 525
- 8) U.Hofmann u. W.Rüdorff:
Lehrbuch der anorganischen Chemie, 17.Aufl.,
Vieweg Verlag Braunschw. (1963)
- 9) H.P.Boehm u. U.Hofmann:
Ber.d.dtsch.Keram.Ges. 41 (1964) 128
- 10) H.P.Boehm u. R.W.Coughlin:
Carbon 2 (1964) 1
- 11) U.Hofmann u. D.Wilm:
Zeitschrift d.Elektrochemie 42 (1936) 504

- 12) U.Hofmann, A.Ragoß, G.Rüdorff, R.Holst, W.Ruston,
A.Russ u. G.Ruess:
Z.anorg.Chem. 255 (1948) 195
- 13) B.E.Warren:
J.Chem.Phys. 2 (1934) 551
- 14) H.P.Boehm:
Farbe u. Lack 79, (1973) 419
- 15) U.Hofmann u. D.Wilm:
Z.Physikal.Chem. (B) 18 (1932) 401
- 16) U.Hofmann u. K.Biastoch:
Angew.Chem. 53 (1940) 327
- 17) Varta Fachbuchreihe Band 6: Brennstoffelemente
H.H.v.Döhren, K.J.Euler: VDI-Verlag (1971)
Düsseldorf 6.Auflage, Seite 80
- 18) R.Kaiser:
Dt.Offenleg.Schrift 1935500 (1971)
- 19) S.J.Mitchell u. C.A.Thomas:
Carbon 9 (1971) 253
- 20) H.Marsh, W.F.K.Wynne-Jones:
Carbon 1 (1964) 269
- 21) R.Klement u. E.Köddermann-Gros:
Z.anorg.Chem. 254 (1947) 14
- 22) H.P.Boehm: unveröffentlicht
- 23) H.P.Boehm:
Carbon 11 (1973) 583
- 24) W.A.Mohun:
US Patent Nr. 3066 099 (1962)

- 25) W.A.Mohun:
Proc.Fourth Biennial Carbon Conference
Pergamon Press (Oxford) (1959) S. 443
- 26) C.L.Cook, E.R.H.Jones u. M.C.Whiting:
J.Chem.Soc. (1952) 2883
- 27) Handbook of Chemistry and Physics:
52.Aufl. The Chemical Rubber Co. (1971-72)
- 28) American Soc.for Testing and Materials, Index
to the Powder Diffraction File (1966), ASTM
- 29) L.Ilosvay:
Ber.dtsch.chem.Ges. 32 (1899) 2697
- 30) Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie
Urban u. Schwarzenberg, München (1964)
3.Aufl. Band 15, S. 692
- 31) F.Haber u. St.Tolloczko:
Z.anorg.Chem. 41 (1904) 407
- 32) M.H.Moissan:
Compt.rendus 117 (1893) 425
- 33) A.C.Lea:
Trans.Brit.Ceramic Soc. 40 (1940/41) 93
siehe Gmelin Handbuch der anorg.Chemie
8.Aufl. Si, Teil B (1959) 852
- 34) O.A.Hougen:
Chem.met.Engg. 30 (1924) 737
siehe Gmelin, Lit.Zit.33
- 35) F.Euler u. Czerlinsky:
Silicon Carbide, Proc.Conf.Boston (1959) 155-60
siehe Chem.Abstr. Vol. 55, 9131

- 36) W.A.Mohun:
Proc.Fourth Biennial Carbon Conference
Pergamon Press (Oxford) (1959) S. 443
- 37) H.J.Förster:
Dissertation, Universität Heidelberg (1967)
- 38) K.Schanz:
Dissertation, Universität Heidelberg (1970)
- 39) S.J.Gregg u. K.S.W.Sing:
Adsorption Surface Area and Porosity,
Academy Press, New York (1967)
- 40) R.L.Bond:
Porous Carbon Solids, Academy Press, New York (1967)
- 41) Privatmitteilung der Firma H.Starke Berlin
- 42) J.D.Danforth u. T.De Vries:
J.am.chem.Soc. 61 (1963) 873
- 43) International Union of Pure and Applied Chemistry:
Surface Determination, Butterworth, London (1970)
- 44) T.G.Lamond u. H.Marsh:
Carbon 1 (1964) 281
- 45) J.M.Dickinson u. J.W.Shore:
Carbon 6 (1968) 937
- 46) S.Brunauer, L.S.Deming, W.S.Deming u. E.Teller:
J.am.chem.Soc. 62 (1940) 1723
- 47) S.Brunauer, P.H.Emmett u. E.Teller:
J.am.Chem.Soc. 60 (1938) 309
- 48) A.N.Ainscough, D.Dollimore u. G.R.Heal:
Carbon 11 (1973) 189

- 49) B.C.Lippens, B.G.Linsen u. J.H.De Boer:
J. of Catalysis 3 (1964) 32
- 50) B.C.Lippens u. J.H.De Boer:
J.of Catalysis 4 (1965) 319
- 51) J.H.De Boer, B.G.Linsen u. Th.J.Osinga:
J.of Catalysis 4 (1965) 643
- 52) R.Jungmann:
Diplomarbeit, Universität München (1974)
- 53) R.S.Mikhail u. R.M.Gabr et al.:
J.appl.Chem. 20 (1970) 222
- 54) E.M.Freeman, T.Siemieniewska, H.Marsh u. B.Rand:
Carbon 8 (1970) 7
- 55) Brdicka:
Grundlagen der physikalischen Chemie, VEB 7.Aufl. (1968)
- 56) H.P.Klug u. L.E.Alexander:
X-Ray Diffraction Procedures,
Verlag: John Wiley N.Y. (1954)
- 57) W.R.Ruston:
Fuel 32 (1953) 52
- 58) B.E.Warren u. P.Bodenstein:
Acta Cryst. 18 (1965) 282
- 59) Houben-Weyl:
Methoden der organischen Chemie
G.Thieme, Verlag Stuttgart, 4.Aufl. (1959) Band I/2
siehe auch O.Hönigschmidt u. K.Wintersberger:
Z.anorg.Chem. 219 (1934) 167
- 60) B.Wurzschnitt:
Ch.Z. 74 (1950) 356

- 61) K.Swoboda u. R.Horny:
Z.analyt.Chem. 80 (1930) 274
- 62) W.Heck:
Dissertation, Universität Heidelberg (1966)
- 63) H.Marsh:
Carbon 11 (1973) 254
- 64) J.B.Donnet, J.Lahaye, A.Voet u. G.Prado:
Carbon 12 (1974) 212
- 65) R.E.Franklin:
Proc.Roy.Soc. (London) A 209 (1951) 196
- 66) U.Hofmann, A.Ragoß, G.Rüdorff, R.Holst, W.Ruston,
A.Russ u. G.Ruess:
Z.anorg.allg.Chem. 255 (1947) 195
- 67) H.P.Boehm:
Farbe u. Lack 79, (1973) 419
- 68) H.Renner:
Zulassungsarbeit, Universität München (1974)
- 69) R.Kaiser:
Chromatographia 3 (1970) 38
- 70) L.G.Joyner:
Glass Blowing and Lab.Techniques 49, 257
- 71) J.W.Mcbain u. A.M.Bakr:
J.am.Chem.Soc. 48 (1926) 690
- 72) Beilstein:
Handbuch der Org.Chemie, Springer Verlag,
4.Aufl. Band I u. Band V
- 73) Th.Gast:
Vac.Microbalance Techn. 8 (1971) 141

- 74) J.H.De Boer, B.C.Lippens u. B.G.Linsen:
J.of Catalysis 3 (1964) 32
- 75) J.B.Donnet, P.Couderc u. E.Papirer:
J.de Chimie Physique 64 (1967) 1656
- 76) M.M.Lespinasse, M.Otterbein, E.Brusse, J.B.Donnet,
P.Couderc u. E.Papirer:
Comp.Rendus C 267 (1968) 1441
- 77) J.R.Dacey u. D.G.Thomas:
Trans.Faraday Soc. 50 (1954) 740
- 78) R.M.Barrer u. L.V.Rees
a) Trans.Faraday Soc. 50 (1954) 989
b) Trans.Faraday Soc. 50 (1954) 852
c) R.M.Barrer u. D.J.Clarke
Trans.Faraday Soc. 70 III (1974) 535
d) R.M.Barrer
Trans.Faraday Soc. 45 (1949) 358
- 79) J.Stauf:
Kolloidchemie, Springer Verlag (1960)
- 80) Tips für die Praxis:
Perkin Elmer Information, Überlingen
- 81) E.Leibnitz u. H.G.Struppe:
Handbuch der Gaschromatographie, Verlag Chemie (1970)
- 82) a) E.Cremer: Angew.Chem. 71 (1959) 512
b) E.Cremer u. F.Priov: Z.Elektrochemie 55 (1951) 66
c) E.Cremer u. L.Roselius: Angew.Chem. 70 (1958) 42
- 83) Nelson u. P.L.Walker:
J.appl.Chem. 11 (1961) 358

- 84) W.A.Steele u. G.D.Halsey jr.:
a) J.Chem.Phys. 22 (1954) 979
b) J.Phys.Chem. 59 (1955) 57
- 85) H.W.Habgood u. J.F.Hanlan:
Can.J.Chem. 37 (1959) 843
- 86) H.P.Boehm: Privatmitteilung
- 87) P.Breisacher u. P.C.Marx:
J.am.Shem.Soc. 85 (1963) 3518
- 88) S.P.Nandi, P.L.Walker jr.:
Extended Abstracts, 11 th biennial
Carbon Conf. (1973)
- 89) H.Jüntgen: Privatmitteilung
- 90) H.Jüntgen u. K.Knoblauch et al.:
C.A. 78 (1973) 149289
- 91) J.Nickel: Privatmitteilung
- 92) L.Pauling: Natur der chemischen Bindung
Verlag Chemie (1964)
- 93) E.Fitzer u. J.Kalka:
Carbon 10 (1972) 173
- 94) T.G.Lamond, J.E.Metcalf III u. P.L.Walker jr.:
Carbon 3 (1965) 59
- 95) N.N.Augul u. A.V.Kiselev:
Siehe Chemistry and Physics of Carbon
P.L.Walker 6 (1970) 100
- 96) L.L.Ban siehe:
Surface and Defect Properties of Solids
Roberts, Meirian, Wyn and Thomas
Chemical Soc. London (1970)

Lebenslauf

Am 11.11.1947 wurde ich, Hans Heinrich Warnecke, als zweites Kind der Eheleute Dr. ing. Heinrich Warnecke und Marga Warnecke, geb. Müller, in Hannover geboren. Ein Jahr später zogen wir um nach Wirges im Westerwald, wo mein Vater seitdem in leitender Position in der elektrotechnischen Branche tätig ist.

Ich besuchte von 1953 bis 1957 die Volksschule in Wirges. Von 1957 bis 1966 war ich Schüler des staatlichen Gymnasiums in Montabaur, wo ich im Oktober 1966 die Reifeprüfung ablegte.

Von November 1966 bis 1970 studierte ich in Heidelberg Chemie. Im Januar 1969 bestand ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung, im April 1970 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung.

Von Mai 1970 bis November 1970 fertigte ich im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg unter Leitung von Professor Dr. H.P.Boehm meine Diplomarbeit an. Im November 1970 zog ich mit dem Arbeitskreis Professor Dr. H.P.Boehm nach München, wo ich am Institut für Anorganische Chemie der Universität München meine Doktorarbeit von Dezember 1970 bis Juni 1974 anfertigte.

Von Mai 1970 bis Oktober 1970 übte ich die Tätigkeit eines Hilfsassistenten aus. Seit Dezember 1970 bin ich Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten.

